

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
RUDARSKO-GEOLOŠKO-NAFTNI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ GEOLOŠKOG INŽENJERSTVA

GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE KARAKTERISTIKE TLA S PODRUČJA
VODOCRPILIŠTA PETRUŠEVEC

Diplomski rad

Borna-Ivan Balaž GI 303

Zagreb, 2018.

Zahvala

Zahvaljujem se svom mentoru, doc. dr.sc. Stanku Ružičiću, na predloženoj temi, savjetima te pomoći tijekom izrade ovog diplomskog rada.

Zahvaljujem se Branki Prši i Vinku Baranašiću na pomoći prilikom laboratorijskih analiza.

Zahvaljujem dr. sc. Michaeli Hrušková - Hasan na pomoći tijekom rada na instrumentima i obradi podataka.

Zahvaljujem se stručnom suradniku dipl. ing. Nevenu Tadeju za pomoć oko interpretacije podataka.

Također se zahvaljujem kolegama Hrvoju Hercegu, Nikoli Škvorcu i Tomislavu Paveliću na pomoći prilikom terenskog i laboratorijskog rada.

Hvala mojim roditeljima, bratu, sestri, baki i obitelji na bezuvjetnoj potpori, ljubavi i strpljenju tijekom studiranja.

Iskreno hvala mojoj Barbari na ljubavi, strpljenju i podršci kroz sve ove godine.

Posveta

Ovaj rad posvećujem svojoj nedavno preminuloj baki Vinki.

GEOKEMIJSKE I MINERALOŠKE KARAKTERISTIKE TLA S PODRUČJA VODOCRPILIŠTA PETRUŠEVEC

Borna-Ivan Balaž

Diplomski rad izrađen: Sveučilište u Zagrebu
Rudarsko-geološko-naftni fakultet
Zavod za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine
Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Sažetak

Predmet ovog diplomskog rada su uzorci tla prikupljeni na području vodocrpilišta Petruševac. Cilj je bio odrediti geokemijske i mineraloške karakteristike tla u svrhu karakterizacije mogućeg onečišćenja podzemne vode s potencijalno toksičnim metalima. Uzorkovanje tla je izvršeno u drugoj zoni sanitarne zaštite vodocrpilišta Petruševac. Nakon provedenog terenskog istraživanja, uzorci tla su u proljeće, ljeto i jesen 2018. godine analizirani u laboratoriju na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine, Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu. Atomskom apsorpcijskom spektrometrijom (AAS) izvršeno je mjerenje koncentracije Zn, Mn, Cu, Cr, Ni, Fe, Pb i Cd. Izuzev povišenih koncentracija Fe i Mn utvrđene su značajne koncentracije Cr i Ni. Ni u analiziranim uzorcima višestruko prelazi zakonom propisane vrijednosti pri čemu je najveća izmjerena koncentracija na dubini od 190 cm. Koncentracije kroma slično je raspoređena po profilu tla, a uočeno je kako su koncentracije nikla i kroma veće na dubini od 70 do 190 cm s najvećim vrijednostima na 190 cm dubine. Izvor nikla i kroma je moguće antropogenog podrijetla vezan za aerodepoziciju s obližnje zračne luke, otpad koji odložen u blizini područja uzorkovanja ili prirodnog podrijetla iz stijena bogatih ovim metalima.

Ključne riječi: tlo, vodocrpilište Petruševac, AAS, XRD, onečišćenje

Diplomski rad sadrži: 61 stranicu, 13 tablica, 40 slika, 1 prilog i 36 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Diplomski rad pohranjen: Knjižnica Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta

Voditelj: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić
Ocjenjivači: Doc. dr. sc. Stanko Ružičić
Prof. dr. sc. Marta Mileusnić
Prof. dr. sc. Kristijan Posavec

Datum obrane: 16.11.2018.

GEOCHEMICAL AND MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF SOIL FROM THE PETRUŠEVEC WELL FIELD AREA

Borna-Ivan Balaž

Thesis completed at: University of Zagreb
Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources
Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

Abstract

The subject of this thesis are soil samples collected at the Petruševac well field area. The aim of this research was to determine geochemical and mineralogical characteristics of soil to determine a possible groundwater contamination with toxic metals. Soil sampling took place in the second zone of sanitary protection of the Petruševac water well field. After fieldwork, soil samples were analyzed during spring, summer and autumn of 2018 at the Department of Mineralogy, Petrology and Mineral Resources at the Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering, University of Zagreb. Measurement of concentration of Zn, Mn, Cu, Cr, Ni, Fe, Pb and Cd was conducted using atomic absorption spectroscopy (AAS). Except high concentrations of Fe and Mn, significant concentrations of Cr and Ni were also detected. In analyzed samples Ni exceeds values provided by the law multiple times and highest measured concentration was determined at depth of 190 cm. Concentrations of chromium are similarly distributed over the soil profile, and it can be noticed that chromium and nickel concentrations are higher in the depth range from 70 to 190 cm while the highest values were recorded at the depth of 190 cm. The source of chromium and nickel could be anthropogenic, related to aero deposition from the airport, from waste near sampling area, or natural from rocks rich with these metals.

Keywords: soil, Petruševac well field area, AAS, XRD, contamination

Thesis contains: 61 pages, 13 tables, 40 pictures, 1 appendix and 36 references

Original in: Croatian

Thesis deposited at: The Library of Faculty of Mining, Geology and Petroleum Engineering
Pierottijeva 6, Zagreb

Supervisor: Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD

Reviewers: Assistant Professor Stanko Ružičić, PhD

Full Professor Marta Mileusnić, PhD

Full Professor Kristijan Posavec, PhD

Date of defense: 16.11.2018.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA	2
2.1. Geografski položaj	2
2.2. Geološke karakteristike istraživnog područja	2
2.3. Hidrogeološke karakteristike istraživnog područja	4
2.4. Pedološke karakteristike istraživnog područja	4
3. METODE ISTRAŽIVANJA	7
3.1. Terensko istraživanje	7
3.2. Laboratorijske metode istraživanja	11
3.2.1. Određivanje boje tla Munsellovim atlasom boja	11
3.2.2. Određivanje gubitka mase sušenjem	12
3.2.3. Određivanje reakcije tla (pH vrijednosti)	12
3.2.4. Određivanje električne provodljivosti tla (EC)	13
3.2.5. Granulometrijska analiza	14
3.2.6. Određivanje udjela karbonata metodom kalcimetrije	16
3.2.7. Određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC)	17
3.2.8. Određivanje udjela elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) nakon ekstrakcije elemenata topljivih u zlatotopci	19
3.2.9. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD)	21
4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA	23
4.1. Rezultati određivanja boje tla Munsellovim atlasom boja	23
4.2. Rezultati određivanja reakcije tla (pH vrijednosti)	23
4.3. Rezultati određivanja električne provodljivosti tla (EC)	24
4.4. Rezultati granulometrijske analize	26
4.5. Rezultati određivanja udjela karbonata	30
4.6. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene	31
4.7. Rezultati određivanja sadržaja elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) nakon ekstrakcije elemenata topljivih u zlatotopci	32
4.8. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu	38
5. DISKUSIJA	42
5.1. Krom	45
5.2. Bakar	47

5.3. Nikal	48
5.4. Cink	50
5.5. Željezo i mangan	51
6. ZAKLJUČAK	54
7. POPIS LITERATURE	54

Popis slika

Slika 2.1. Prikaz zona sanitarne zaštite izvorišta vodocrpilišta na području Zagreba (prilagođeno prema Programu mjera sanacije unutar zona sanitarne zaštite izvorišta za postojeće građevine i postojeće djelatnosti, Grad Zagreb, 2016).....	2
Slika 2.2. Geološka karta istraživanog područja (prilagođeno prema Basch, 1981).....	3
Slika 2.3. 3D hidrogeološki model zagrebačkog vodonosnika (prilagođeno prema Bačani & Posavec, 2014).....	4
Slika 2.4. Isječak pedološke karte zagrebačkog vodonosnika (prilagođeno prema Ružičić, 2013).....	5
Slika 3.1. Lokacija uzorkovanja u blizini piezometra PP-21 (foto: Borna-Ivan Balaž).....	7
Slika 3.2. Lokacija uzorkovanja s oznakom piezometra	8
Slika 3.3. Ilegalno odlagalište otpada u blizini lokacije uzorkovanja (foto: Borna-Ivan Balaž)	8
Slika 3.4. Raspoređivanje uzoraka po dubini (foto: Borna-Ivan Balaž).....	9
Slika 3.5. Pojava željezovitih prevlaka u uzorcima (foto: Borna-Ivan Balaž)	9
Slika 3.6. Prikaz uzoraka po dubini	10
Slika 3.7. pH-metar WTW Multi 340i (foto: Borna-Ivan Balaž).....	13
Slika 3.8. Konduktometar WTW Cond 3110 (foto: Borna-Ivan Balaž).....	14
Slika 3.9. Kolona sita složena od najvećeg prema najmanjem promjeru otvora (foto: Borna-Ivan Balaž).....	15
Slika 3.10. Cilindri ispunjeni najsitnijom frakcijom uzorka za potrebe pipetne metode (foto: Borna-Ivan Balaž).....	16
Slika 3.11. Spektrofotometar Thermo Scientific GENESYS 20 (foto: Borna-Ivan Balaž)	18
Slika 3.12. Kalibracijska krivulja	19
Slika 3.13. Epruvete na digestorskom bloku (foto: Borna-Ivan Balaž).....	21
Slika 3.14. Atomski spektrometar PerkinsElmer Analyst 700 (foto: Borna-Ivan Balaž)....	21
Slika 3.15. Braggov zakon (prilagođeno prema Kojić-Prodić & Molčanov, 2013).....	22
Slika 4.1. Distribucija pH vrijednosti po pedološkom profilu.....	24
Slika 4.2. Distribucija električne vodljivosti po pedološkom profilu.....	25
Slika 4.3. Klasifikacija prema Wentworthu (prilagođeno prema Tišljar, 1994.)	26
Slika 4.4. Udjeli šljunka, pijeska, praha i gline u uzorcima	28
Slika 4.5. Rezultati granulometrijske analize	30
Slika 4.6. Distribucija sadržaja karbonata po dubini uzorkovanja	31

Slika 4.7. Prikaz rezultata određivanja kapaciteta kationske izmjene	33
Slika 4.8. Raspodjela vrijednosti CEC-a s obzirom na dubinu uzorkovanja.....	33
Slika 4.9. Raspodjela koncentracije cinka po dubini profila	34
Slika 4.10. Raspodjela koncentracije mangana po dubini profila	34
Slika 4.11. Raspodjela koncentracije bakra po dubini profila.....	35
Slika 4.12. Raspodjela koncentracije kroma po dubini profila.....	36
Slika 4.13. Raspodjela koncentracije nikla po dubini profila.....	37
Slika 4.14. Raspodjela koncentracije željeza po dubini profila.....	38
Slika 5.1. Trokomponentni dijagram teksturnih klasa tla (prilagođeno prema Moeys, 2018)	43
Slika 5.2. Koncentracija kroma u odnosu na raspon MDK vrijednosti.....	46
Slika 5.3. Koncentracija bakra u odnosu na raspon MDK vrijednosti	47
Slika 5.4. Koncentracija nikla u odnosu na raspon MDK vrijednosti	48
Slika 5.5. Usporedba raspodjele koncentracija kroma i nikla po dubini	51
Slika 5.6. Koncentracija cinka u odnosu na raspon MDK vrijednosti	52
Slika 5.7. Raspodjela koncentracije željeza po uzorcima.....	53
Slika 5.8. Raspodjela koncentracija mangana po uzorcima	53

Popis tablica

Tablica 2.1. Pedokartografske jedinice i njihova zastupljenost unutar zagrebačkog vodonosnika (prilagođeno prema Ružičić, 2013).....	6
Tablica 3.1. Dodijeljeni laboratorijski brojevi	11
Tablica 4.1. Boja uzoraka prije sušenja	23
Tablica 4.2. Raspodjela pH vrijednosti na pedološkom profilu	24
Tablica 4.3. Distribucija električne vodljivosti po pedološkom profilu	25
Tablica 4.4. Rezultati granulometrijske analize	27
Tablica 4.5. Distribucija sadržaja karbonata po dubini uzorkovanja	30
Tablica 4.6. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene.....	31
Tablica 4.7. Izračunate koncentracije	33
Tablica 4.8. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima	40
Tablica 4.9. Rezultati analize mineralnog sastava na neotopljenom ostatku	41
Tablica 5.1. Maksimalno dopuštene količine (MDK) potencijalno onečišćujućih elemenata (prilagođeno prema NN 9/2014).....	44
Tablica 5.2. Stupanj onečišćenja s obzirom na dubinu uzorkovanja.....	45

Popis priloga

Prilog 1. Granulometrijske krivulje analiziranih uzoraka	60
--	----

1. UVOD

Vodocrpilište Petruševac jedno je od značajnih zagrebačkih vodocrpilišta koje osigurava pitku vodu za potrebe vodoopskrbe Grada Zagreba. Zbog toga je važno zadržati visoku kvalitetu vode i spriječiti onečišćenje zemljišta u širem području vodocrpilišta kako uslijed procjeđivanja površinskih voda ne bi došlo do transporta onečišćujućih tvari u zagrebački vodonosnik. Osim procjeđivanjem površinskih voda, onečišćenje vodonosnika može nastupiti i zbog odlaganja različitih onečišćujućih tvari u napuštenim šljunčarama ili privatnim bunarima koji više nisu u upotrebi, a u izravnoj su hidrauličkoj vezi s vodonosnim slojevima zagrebačkog vodonosnika.

Istraživano područje nalazi se u drugoj zoni sanitarne zaštite vodocrpilišta Petruševac. U neposrednoj blizini lokacije uzorkovanja nalaze se poljoprivredne površine, manje ilegalno odlagalište otpada te prometnica, a na suprotnoj obali rijeke Save i odlagalište neopasnog otpada Prudinec u Jakuševcu. Pretpostavka je da moguća onečišćenja tla u istraživanom području mogu biti od: tvari kojima se tretiraju poljoprivredna zemljišta; potencijalno opasnih tvari odloženih na ilegalnom odlagalištu otpada; moguća aerodepozicija potencijalno onečišćujućih čestica od odlagališta otpada Jakuševac, te aerodepozicija iz obližnje Zračne luke „Franjo Tuđman”.

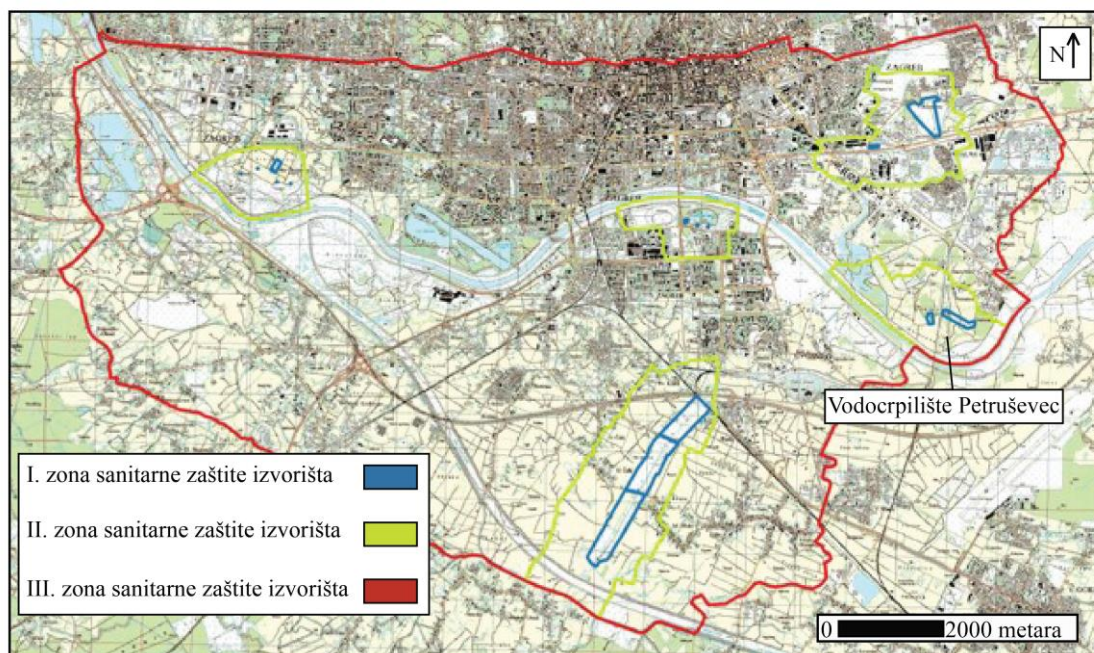
Nakon provedenog terenskog istraživanja u proljeće 2018. godine, uzorci tla su u proljeće, ljeto i jesen 2018. godine analizirani u laboratoriju na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine, Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta u Zagrebu. U laboratoriju su na uzorcima izvršene sljedeće analize: reakcija tla (pH), električna vodljivost (EC), udio karbonata u uzorcima, granulometrijska analiza, kapacitet kationske izmjene (CEC), određivanje koncentracije elemenata atomskom apsorpcijskom spektroskopijom, te određivanje mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu.

Cilj ovoga rada bio je odrediti geokemijske i mineraloške karakteristike tla prikupljenog na području druge zone sanitarne zaštite vodocrpilišta Petruševac u svrhu karakterizacije mogućeg onečišćenja podzemne vode s potencijalno toksičnim metalima.

2. OPIS ISTRAŽIVANOG PODRUČJA

2.1. Geografski položaj

Područje uzorkovanja tla se nalazi u blizini vodocrpilišta Petruševac (Slika 2.1). Vodocrpilište je smješteno na lijevoj obali rijeke Save nizvodno od Grada Zagreba (Slika 2.1). Lokacija uzorkovanja nalazi se nedaleko od piezometra PP-21, unutar druge zone sanitarne zaštite vodocrpilišta. Vodocrpilište je u pogon s tri zdenca pušteno 1987. godine, a naknadno su u pogon uključena još dva zdenca 1991. godine. Posljednji zdenac pušten je u pogon 2002. godine, a prirodno visoke koncentracije mangana otklanjaju se uz pomoć uređaja za demanganizaciju vode (Bačani i Posavec, 2014).

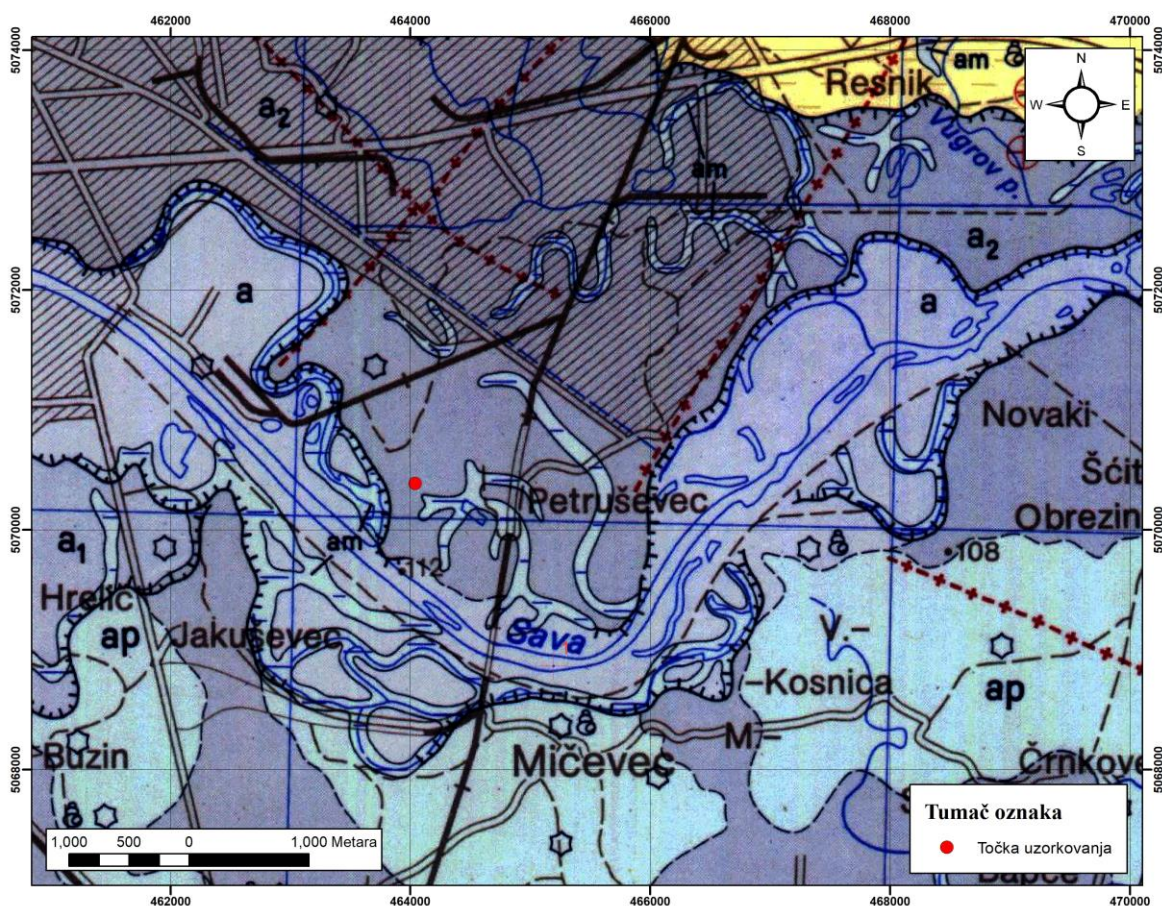


Slika 2.1. Prikaz zona sanitarne zaštite izvorišta vodocrpilišta na području Zagreba (prilagođeno prema Programu mjera sanacije unutar zona sanitarne zaštite izvorišta za postojeće građevine i postojeće djelatnosti, Grad Zagreb, 2016)

2.2. Geološke karakteristike istraživanog područja

Područje zagrebačkog vodonosnika izgrađeno je od srednje i mlađe pleistocenskih i holocenskih naslaga (Slika 2.2). U srednjem i gornjem pleistocenu prevladavaju jezerski i močvarni okoliši, a okolno gorje je pod djelovanjem egzodinamskih faktora izloženo različitim procesima trošenja i transporta materijala te značajnoj eroziji. Također je značajan

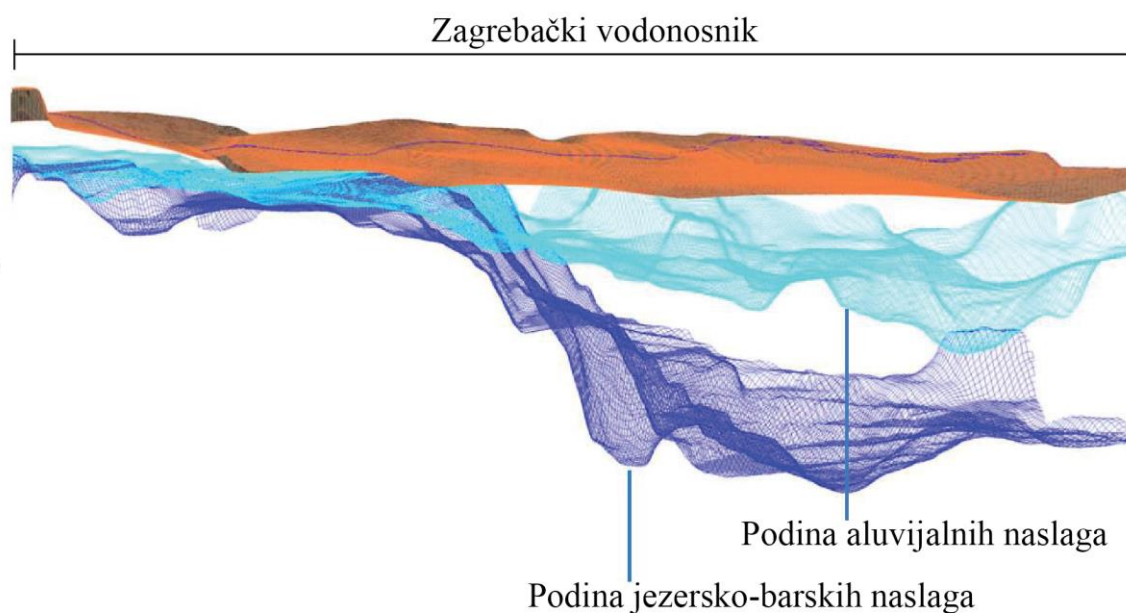
i prodor rijeke Save početkom holocena, koji je omogućio transport karakterističnog materijala iz područja Alpa (Velić i Durn, 1993). Dominantno su prisutna tri litofacijesa koji obuhvaćaju: izmjenu šljunaka i glina (proluvijalni litofacijes), izmjenu šljunaka s pijescima i prahom (aluvijalni litofacijes) te slijed s prahovito-glinovitim sedimentom, prahom i tresetom uz prisutnost šljunkovitih, šljunkovito-pjeskovitih i šljunkovito-pjeskovito-prašinih leća uz primjese gline (jezersko-barski litofacijes). Na sjeveru se aluvijalne naslage naslanjaju na proluvijalne koje prelaze u slabopropusne naslage južnog dijela Medvednice (Blašković i Dragičević, 1989).



Slika 2.2. Geološka karta istraživanog područja (prilagođeno prema Basch, 1981)
(ap-facijes poplava, am-facijes mrtvaja, a₁-aluvij prve savske terase, a₂- aluvij druge savske terase, a-aluvij recentnih tokova)

2.3. Hidrogeološke karakteristike istraživanog područja

Zagrebački vodonosnik je otvoreni aluvijalni vodonosnik izrađen od kvartarnih naslaga. Krovina je dominantno izgrađena od gline i praha dok je vodonosnik podijeljen u dvije stratigrafske cjeline koje su hidraulički međusobno povezane (Slika 2.3). Dublji, srednje i gornje pleistocenski vodonosnik izgrađen je od jezersko-barskih naslaga s izmjenama šljunka, pijeska i gline, dok je plići holocenski vodonosnik izgrađen od pijeska i šljunka (Bačani i Posavec, 2014).



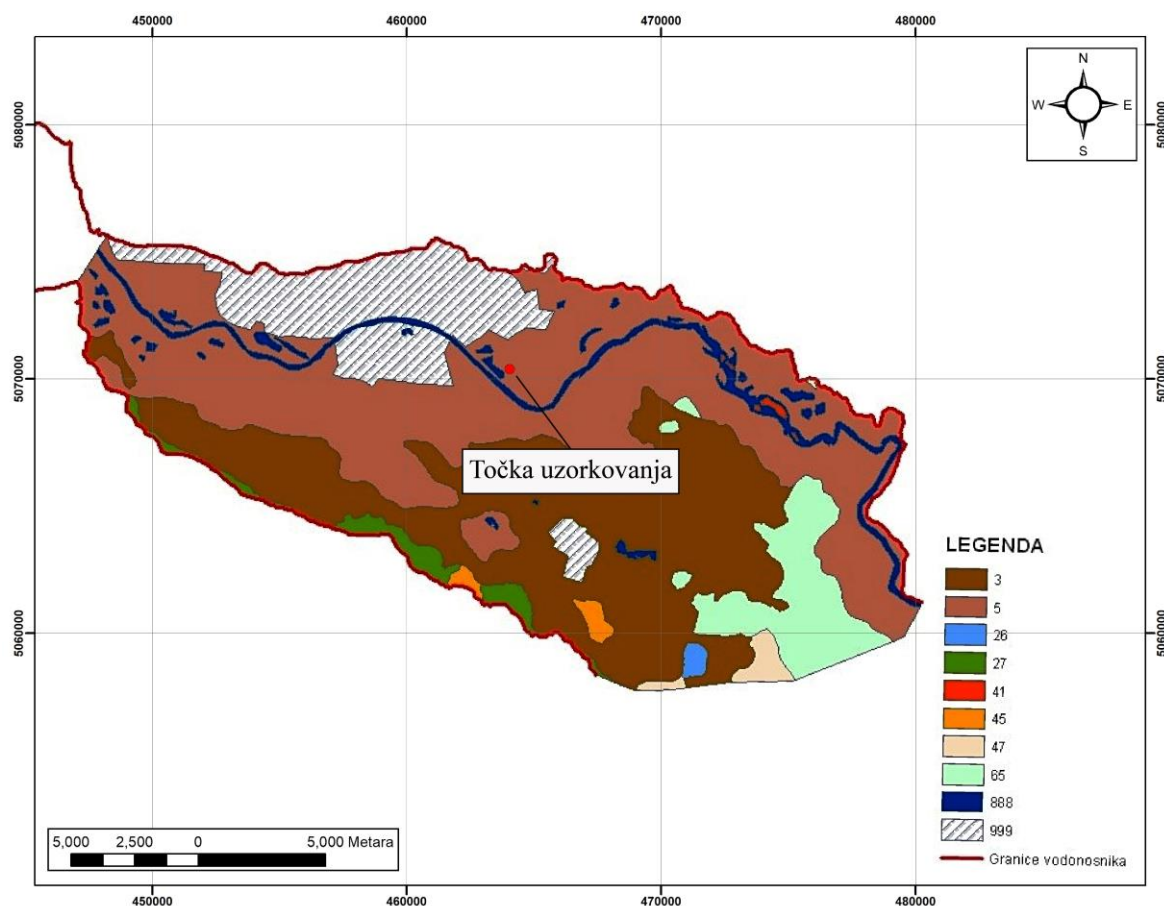
Slika 2.3. 3D hidrogeološki model zagrebačkog vodonosnika (prilagođeno prema Bačani i Posavec, 2014)

Regionalni smjer toka podzemne vode je od istoka prema zapadu, a vodostaj rijeke Save dominantno utječe na promjenu razina podzemne vode. Rijeka Sava je cijelim tokom kroz zagrebački vodonosnik usječena u aluvijalne holocenske naslage s visokim vrijednostima hidrauličke vodljivosti, a prihranjivanje vodonosnika se djelomično odvija i infiltracijom oborina (Bačani i Posavec, 2014).

2.4. Pedološke karakteristike istraživanog područja

Pedološke karakteristike istraživanog područja s obzirom na „Pedološku kartu Republike Hrvatske mjerila 1:300.000“ mogu se promatrati kroz četiri sistematske jedinice tla zastupljene na lokaciji uzorkovanja (Bogunović i dr., 1996). Isječak pedološke karte za

područje zagrebačkog vodonosnika prikazano je na Slici 2.4, a Tablica 2.1 sadrži legendu svih pedokartografskih jedinica i njihovu zastupljenost (preuzeto iz Ružičić, 2013).



Slika 2.4. Isječak pedološke karte zagrebačkog vodonosnika (prilagođeno prema Ružičić, 2013)

Iz navedenih priloga je vidljivo kako u području uzorkovanja prevladavaju četiri tipa tla. Riječ je o aluvijalnom neoglejenom, aluvijalnom oglejenom, močvarno glejnom te semiglejnom tlu. Ove pedokartografske jedinice zauzimaju površinu od 142,8 km², što čini 41% od ukupne površine koja pripada području zagrebačkog vodonosnika. Ovi tipovi tala prema važećoj pedotaksonomskoj klasifikaciji Hrvatske pripadaju odjelu hidromorfnih tala. Odjeli su podijeljeni s obzirom na način vlaženja i kvaliteti vode kojima se tlo vlaži pa se u ovom slučaju radi o tlima koja su uz oborine vlažena i dopunskom vodom koja je površinska i/ili podzemna, a nije zaslanjena niti alkalizirana (Sraka, 2016). Uzorci prikupljeni za potrebe određivanja geokemijskih i mineraloških karakteristika pripadaju aluvijalnom tlu.

Tablica 2.1. Pedokartografske jedinice i njihova zastupljenost unutar zagrebačkog
vodonosnika (prilagođeno prema Ružičić, 2013)

Pedokartografske jedinice		
Broj	Naziv i struktura	Površina (km ²)
3	Eutrično smeđe na holocenskim nanosima Lesivirano na praporu tipično Semiglej Močvarno glejno	108,9
5	Aluvijalno neoglejeno Aluvijalno oglejeno Semiglej Močvarno glejno	142,8
26	Pseudoglej na zaravni Pseudoglej-glej Lesivirano na praporu pseudoglejno Močvarno glejno	1,1
27	Pseudoglej na zaravni Pseudoglej obronačni Distrično smeđe na praporu Lesivirano na praporu pseudoglejno Močvarno glejno	7,5
41	Aluvijalno oglejeno Močvarno glejno	0,4
45	Močvarno glejno Pseudoglej-glej Pseudoglej na zaravni	2,2
47	Pseudoglej-glej Pseudoglej na zaravni Močvarno glejno Lesivirano na praporu pseudoglejno Ritska crnica Semiglej	3,2
65	Močvarno glejno vertično Močvarno glejno i pseudoglej-glej	23,3
888	Vodene površine (rijeka, jezera, ribnjaci)	15,8
999	Veća naselja	46,3
Ukupno		351,5

3. METODE ISTRAŽIVANJA

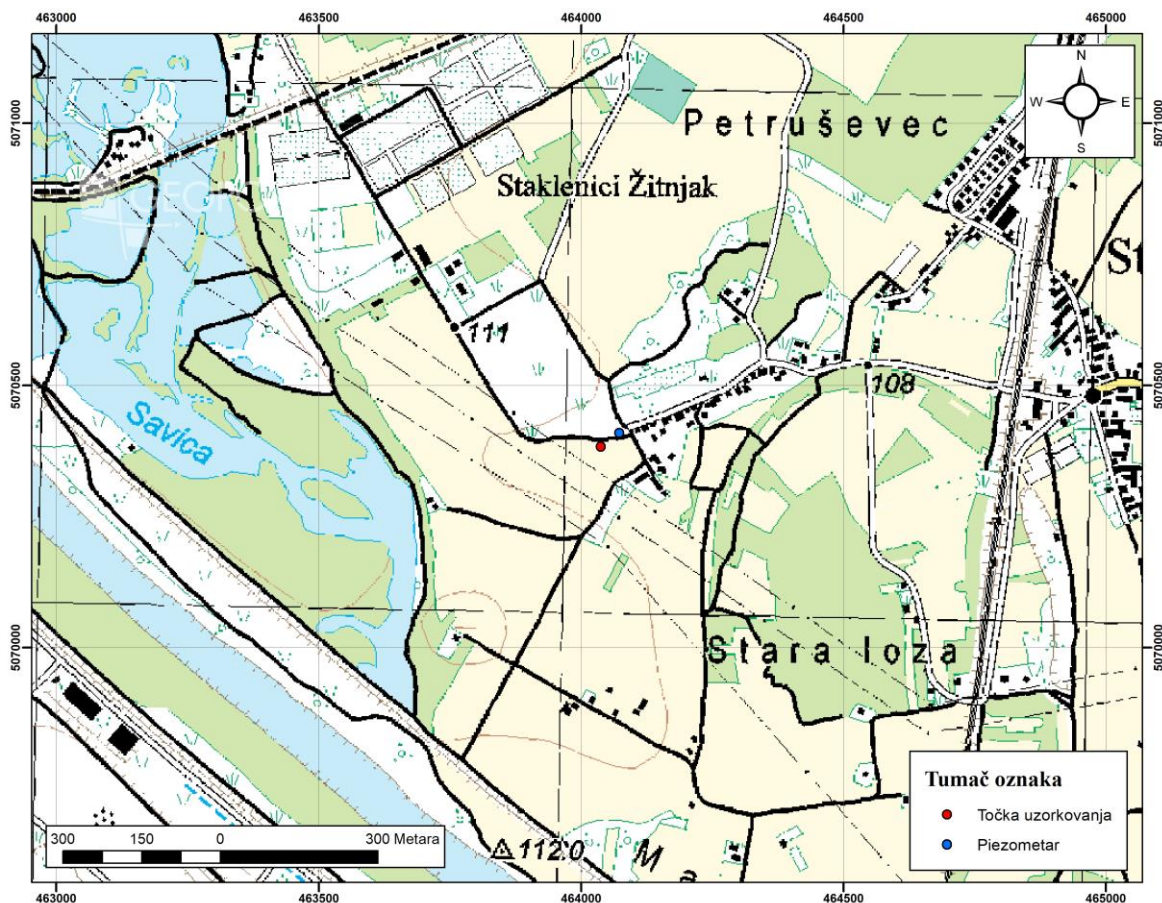
3.1. Terensko istraživanje

Terensko istraživanje provedeno je u proljeće 2018. godine na području druge zone sanitarne zaštite vodocrpilišta Petruševac nedaleko od piezometra oznake PP-21 (Slika 3.1). Lokacija uzorkovanja prikazana na Slici 3.2 smještena je uz sam rub poljoprivrednog zemljišta. Na toj točki izvedeno je sondiranje uz pomoć ručne sonde te su uzorci opisani i izdvojeni prema teksturnim karakteristikama. Također je važno napomenuti kako se u neposrednoj blizini nalazi i ilegalno odlagalište otpada na kojem su u trenutku uzimanja uzoraka bile odložene različite opasne tvari kao npr. ostaci boja i azbestne ploče (Slika 3.3). Bušotina je izvedena do dubine od 190 cm na kojoj je utvrđena prisutnost šljunaka te daljnje izvođenje bušotine nije bilo moguće.



Slika 3.1. Lokacija uzorkovanja u blizini piezometra PP-21 (foto: Borna-Ivan Balaž, 2018)

Svi uzorci su prilikom sondiranja pažljivo izvađeni i postavljeni na plastičnu vreću pazeći pri tome da uzorak odgovara dubini sondiranja. Stoga se dubina bušotine provjeravala nakon vađenja uzorka koji se postavljao uz metar kako je prikazano na Slici 3.4. Na terenu je nakon sondiranja s obzirom na uočene razlike izdvojeno osam uzoraka koji su spremljeni u plastične vrećice i označeni odgovarajućim oznakama dubina s kojih su uzeti. Uzorci se razlikuju prema boji, strukturi i teksturi koje su uočene prilikom terenskog opisivanja.



Slika 3.2. Lokacija uzorkovanja s oznakom piezometra

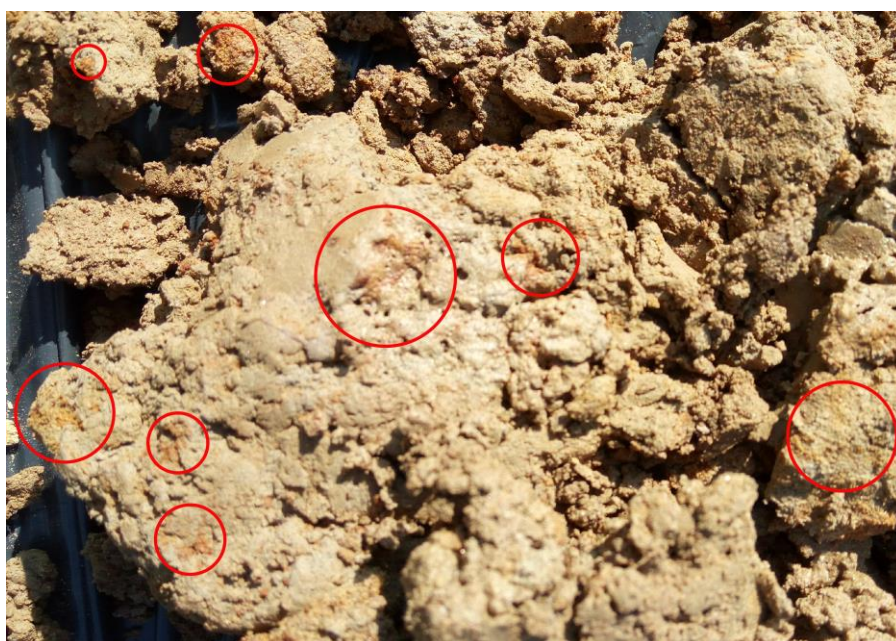


Slika 3.3. Ilegalno odlagalište otpada u blizini lokacije uzorkovanja (*foto*: Borna-Ivan Balaž, 2018)

Nadalje na terenu je također određena i prisutnost kalcijevog karbonata u uzorcima uz pomoć vizualnog opažanja reakcije s klorovodičnom kiselinom. Zabilježena je dobra reakcija cijelom dubinom profila, a izuzev navedenoga uočena je i promjena u veličini čestica s obzirom na promjenu dubine profila. U prvih 30 cm prisutan je nešto sitniji materijal dok je s povećanjem dubine prisutan materijal s više pijeska koji na krajnjoj dubini završava s pojavom šljunka. Također je na dubini od 143 cm uočena pojava mazotina koje najvjerojatnije predstavljaju željezovite i manganske prevlake (Slika 3.5).

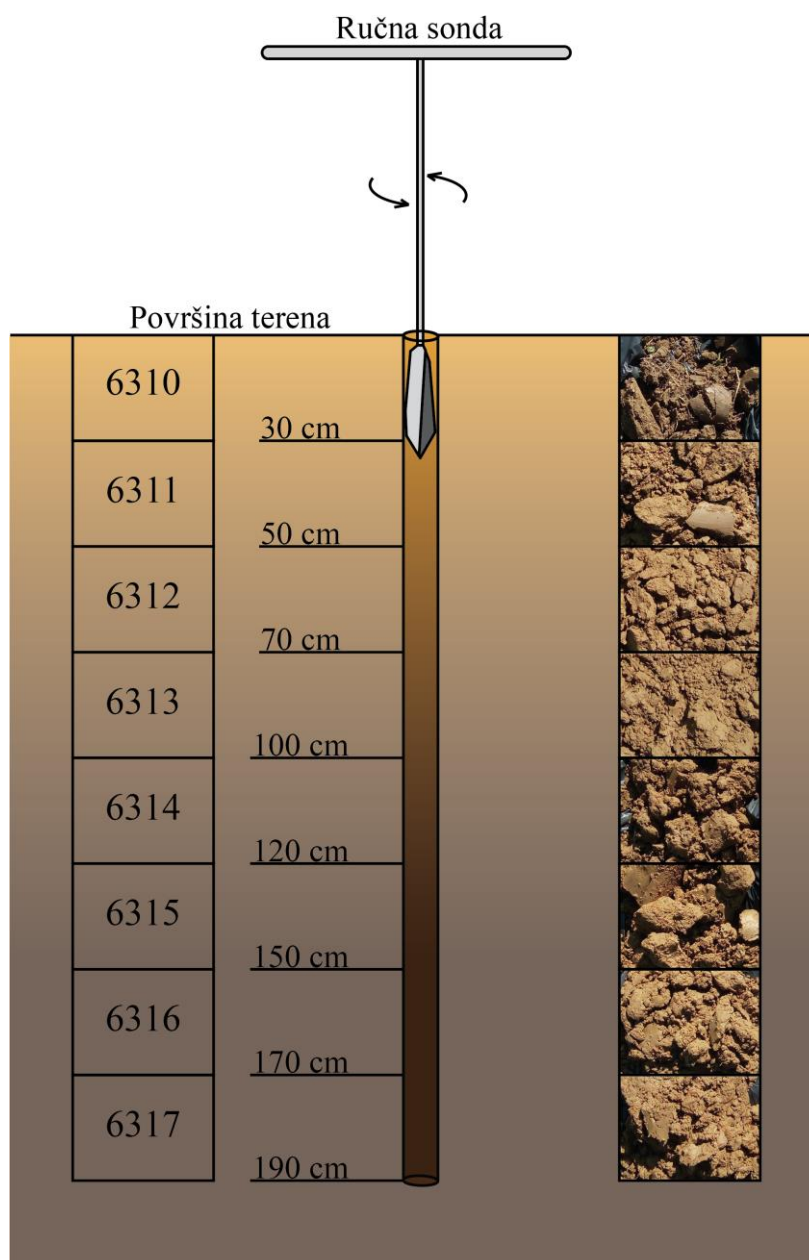


Slika 3.4. Raspoređivanje uzoraka po dubini (*foto: Borna-Ivan Balaž, 2018*)



Slika 3.5. Pojava željezovitih prevlaka u uzorcima (*foto: Borna-Ivan Balaž, 2018*)

Prikaz slika svih uzoraka s dubinama uzorkovanja prikazan je na Slici 3.6.



Slika 3.6. Prikaz uzoraka po dubini sondiranja

3.2. Laboratorijske metode istraživanja

Nakon provedenog terenskog uzorkovanja, u laboratoriju su uzorcima dodijeljeni laboratorijski brojevi. Na terenu su uzorci označeni dubinama s kojih su uzeti na način kako je prethodno opisano, a čime je dobiveno ukupno osam uzoraka (Tablica 3.1). Svih osam uzoraka je najprije osušeno na sobnoj temperaturi, a zatim je ovisno o propisima za pojedine analize odvojena dovoljna količina uzorka dok je ostatak uzorka uskladišten na Zavodu za mineralogiju, petrologiju i mineralne sirovine Rudarsko-geološko-naftnog fakulteta. Kako bi se osiguralo da pojedini uzorak reprezentativno predstavlja svojstva intervala s kojeg je uzet izvršeno je homogeniziranje i četvrtanje pojedinog uzorka za potrebe analiza koje su opisane u nastavku. Također je za potrebe analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD), određivanja kapaciteta kationske izmjene, određivanja udjela karbonata metodom kalcimetrije te ekstrakcije elemenata za potrebe analize na apsorpcijskom spektroskopu samljeveno oko 50 g pojedinog uzorka u mlinu.

Tablica 3.1. Dodijeljeni laboratorijski brojevi

Terenska oznaka uzorka	Laboratorijski broj uzorka
0-30 cm	6310
30-50 cm	6311
50-70 cm	6312
70-100 cm	6313
100-120 cm	6314
120-150 cm	6315
150-170 cm	6316
170-190 cm	6317

3.2.1. Određivanje boje tla Munsellovim atlasom boja

Za određivanje boje tla korišten je Munsellov atlas boja. Pri tome je potrebno vizualnim opažanjem usporediti boju uzorka s ponuđenim bojama koje se nalaze u atlasu. Kako bi se smanjila subjektivnost procijene koriste se tri parametra za određivanje boje uzorka. To su: boja (*eng. hue*), svjetloća boje (*eng. value*) i čistoća boje (*eng. chroma*). Na taj način moguće je neposredno pretpostaviti npr. udio organske tvari, karbonata ili gline u uzorku, ali i drenažne uvjete u tlu (Soil Science Division Staff, 2017).

3.2.2. Određivanje gubitka mase sušenjem

Određivanje gubitka mase sušenjem koristi se za određivanje udjela vlage u tlu. Uzorci se suše na 105 °C u trajanju od 24 sata nakon čega se stavljaju u eksikator kako bi se ohladili. Uspoređujući prethodno izvaganu masu uzorka s masom uzorka nakon sušenja utvrđuje se gubitak mase koji predstavlja vlagu prisutnu u uzorku. Izračunati udio vlage u uzorcima se koristi za korekciju mase uzoraka u daljnjim analizama i proračunima.

3.2.3. Određivanje reakcije tla (pH vrijednosti)

pH vrijednost se koristi za određivanje kiselosti odnosno alkaličnosti vodene otopine. S obzirom da kiselost ili alkaličnost otopine ovisi o koncentraciji vodikovih i hidroksidnih iona vrijednost pH predstavlja negativni logaritam koncentracije vodikovih iona. Ako je veća koncentracija vodikovih iona u odnosu na hidroksidne ione, otopina je kisela, a u obrnutom slučaju je otopina alkalična. Mjerenje pH vrijednosti je izvedeno elektrometrijski uz pomoć pH-metra WTW Multi 340i prema normi HRN ISO 10390:2005 (Slika 3.7). U kivetu se stavlja 5 ml volumena uzorka i 25 ml otopine. Na taj način se dobiva prema normi propisani omjer 1:5 pri čemu se pH mjeri u suspenziji uzorka u vodi, 1 mol/l otopini kalijevog klorida te 0,01 mol/l otopini kalcijevog klorida. Suspenziju je prije mjerenja potrebno tresti na tresilici 60 minuta te nakon toga ostaviti da se taloži još 60 minuta.



Slika 3.7. pH-metar WTW Multi 340i (foto: Borna-Ivan Balaž)

3.2.4. Određivanje električne provodljivosti tla (EC)

Električna provodljivost tla predstavlja količinu topivih iona soli u tlu. Njihovim otapanjem u vodenoj suspenziji povećava se električna provodljivost otopine koja se izražava u $\mu\text{S}/\text{cm}$. Mjerenje je kao i kod mjerenja pH vrijednosti propisano normom HRN ISO 10390:2005. Električna provodljivost se mjeri u suspenziji uzorka u vodi također u omjeru 1:5, a prije toga je potrebno suspenziju tresti na tresilici 60 minuta te je pustiti kako bi se istaložila sljedećih 60 minuta. Mjerenje električne provodljivost je izvedeno uz pomoć konduktometra marke WTW Cond 3110 (Slika 3.8).



Slika 3.8. Konduktometar WTW Cond 3110 (foto: Borna-Ivan Balaz, 2018)

3.2.5. Granulometrijska analiza

Granulometrijska analiza se koristi za određivanje udjela pojedine frakcije uzorkovanog sedimenta. Na taj način dobiva se udio šljunka, pijeska i praha te dodatnim sedimentacijskim analizama udio srednjeg i sitnog praha te glinovite komponente u uzorku. U literaturi se navodi kako je sijanje najvažnija metoda određivanja veličine zrna i granulometrijskog sastava klastičnih sedimenata (Tišljar, 1994). Stoga je najprije potrebno obaviti sijanje dezintegriranog uzorka pri čemu je korištena metoda mokrog sijanja kako ne bi došlo do gubitka najsitnije frakcije. Sita se slažu u kolonu kako je prikazano na Slici 3.9 gdje se sito s najmanjim promjerom otvora nalazi na dnu kolone, a sito s najvećim promjerom otvora na vrhu kolone sita. Za potrebe ove analize korištena su sita s promjerom otvora od 2 mm, 1 mm, 0.5 mm, 0.250 mm, 0.125 mm, 0.064 mm i 0.032 mm. Suspenzija vodene otopine u kojoj se nalazi najsitnija frakcija uzorka zaostala nakon sijanja naziva se prosjev. U ovome slučaju riječ je o frakciji manjoj od 0.032 mm. Na prosjevu uzorka moguće je pomoću neke od sedimentacijskih analiza odrediti udjele najsitnije frakcije uzorka.



Slika 3.9. Kolona sita složena od najvećeg prema najmanjem promjeru otvora (*foto: Borna-Ivan Balaž, 2018*)

Za određivanje udjela srednjeg i sitnog praha te gline u uzroku korištena je pipetna metoda. Ova metoda temelji se na Stokesovom zakonu taloženja čestica pri njezinom gibanju kroz fluid pri čemu je sila otpora razmjerna brzini gibanja, polumjeru čestice i viskoznosti fluida. Na taj način moguće je pipetiranjem u određenim vremenskim razmacima i na određenoj dubini izračunati udio pojedine frakcije u uzorku.

Prosjev uzorka prenosi se u cilindar te se dodaje natrijev pirofosfat koji služi kao dekoagulans (Slika 3.10). Nadalje je potrebno energično promućkati cilindar uz pomoć staklenog štapa s gumenim čepom u trajanju od jedne minute te započeti mjerenje vremena. Za potrebe ove analize koristile su se empirijske tablice u kojima je dana dubina uzorkovanja

u određenom vremenu, a u ovisnosti o temperaturi zraka u prostoriji u °C. Na taj način se pipetom volumena 10 ml uzima uzorak s određene dubine u točno određenom trenutku te se prenosi u osušeni, ohlađeni i izvagani porculanski lončić. Lončić se naknadno suši u sušioniku kako bi se iz razlike masa lončića izračunala masa odpipetiranog uzorka. Na kraju je iz izračunate mase uzorka u 10 ml uzete nakon 4 sata i s dubine od 5 cm te umanjene za masu dodanog natrijevog pirofosfata i podijeljene s ukupnom težinom uzorka određen udio glinovite komponente. Nadalje iz izračunate mase uzorka u 10 ml uzete nakon 4 minute i 48 sekundi te s dubine od 10 cm od koje je oduzeta masa pirofosfata i masa prethodno izračunate gline i podijeljene s ukupnom masom uzorka određen udio sitnog pijeska. Posljednju frakciju dimenzije srednjeg pijeska određuje se iz sume svih prethodno određenih frakcija oduzete od početno izvagane ukupne mase odnosno 100 % uzorka.



Slika 3.10. Cilindri ispunjeni najsitnijom frakcijom uzorka za potrebe pipetne metode
(foto: Borna-Ivan Balaž, 2018)

3.2.6. Određivanje udjela karbonata metodom kalcimetrije

Određivanje udjela karbonata u uzorku je volumetrijska metoda kojom se mjeri volumen CO₂ uslijed reakcije karbonatnih minerala i kloridne kiseline prema reakciji:



Za mjerenje volumena CO₂ je korištena aparatura koja se sastoji od dvije međusobno povezane graduirane cijevi spojene s posudom u kojoj se nalazi zasićena otopina NaCl. Drugi dio aparature je povezan s tikvicom u kojoj se nalazi epruveta, a tikvica s epruvetom je preko cijevi povezana s graduiranim cijevima i posudom. Uzorak se najprije stavlja u tikvicu te se potom u epruvetu pomoću pipete oprezno dodaje kloridna kiselina. Prilikom dodavanja kiseline, ne smije doći do reakcije s uzorkom kako se ne bi dobile pogrešne vrijednosti volumena CO₂ koji nastaje uslijed gore navedene reakcije. Nakon što je oprezno dodana kiselina u epruvetu, tikvica se zatvara čepom koji je povezan pomoću cijevi s drugim dijelom aparature. Najprije se otvara ventil između dva dijela aparature te se izlijeva kiselina prilikom čega dolazi do reakcije i oslobađanja CO₂. Oslobođeni plin potiskuje zasićenu otopinu NaCl-a te je na taj način moguće na graduiranoj cijevi očitati njegov volumen. Nadalje očitani volumen CO₂ potrebno je korigirati za određeni koeficijent koji se mijenja ovisno o tlaku i temperaturi. Udio CaCO₃ u uzorku se računa prema formuli (3-1):

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{V(\text{CO}_2) \cdot K}{m \cdot 10000} \quad (3-1)$$

Gdje je:

$V(\text{CO}_2)$ – volumen oslobođenog CO₂ u ml,

K – koeficijent koji ovisi o tlaku (hPa) i temperaturi (°C),

m – masa uzorka u g.

3.2.7. Određivanje kapaciteta kationske izmjene (CEC)

Kapacitet kationske izmjene ili CEC (engl. *Cation Exchange Capacity*) je pojam koji se odnosi na sorpcijsku sposobnost tla. Naime minerali glina koji imaju svojstva koloida i pretežno su negativno nabijeni, zajedno s organskom tvari u tlu predstavljaju aktivnu, koloidnu frakciju. Spomenuti minerali glina su sposobni sorbirati katione zbog slojevite građe i elektrostatskih sila kojima ih vežu na unutarnjim i vanjskim površinama. Stoga se ta sposobnost sorpcije izražava u meq/100 g uzorka ili cmol⁽⁺⁾/kg uzorka (Vukadinović i Vukadinović, 2011).

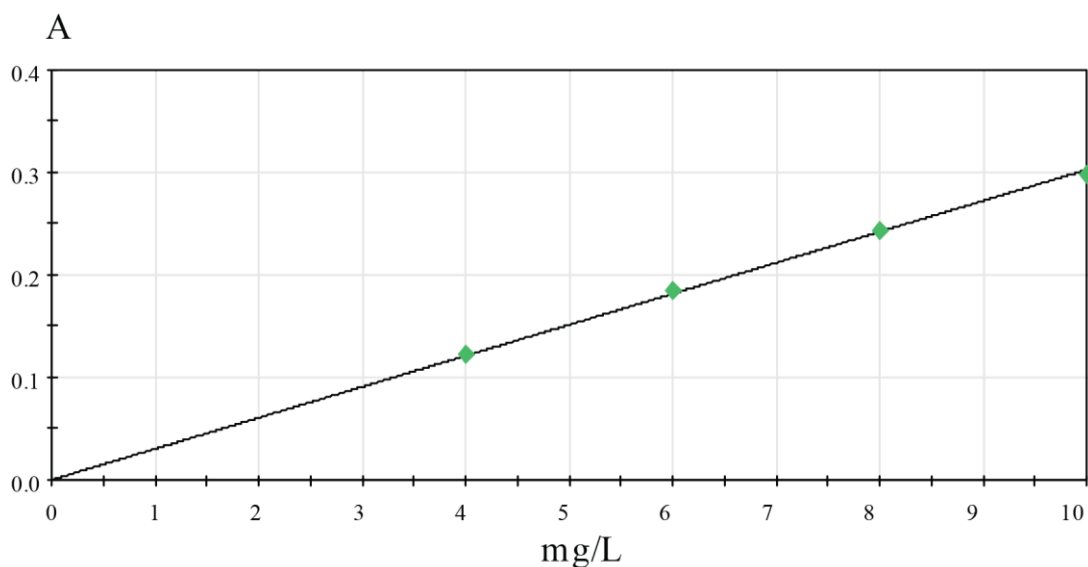
Nadalje, kako bi se dobili podaci o kapacitetu kationske izmjene korištena je metoda za određivanje uz pomoć Cu-trien kompleksa. Postupak započinje vaganjem tri istovjetna uzorka od 0.5 g po jednom uzorku sedimenta kojima se dodaje 10 ml destilirane vode te ih se disperigira na ultrazvučnoj kupelji. Zatim se dodaje 10 ml 0.01 M Cu-trien kompleksa kojega se nakon 5 minuta filtrira kroz filter papir u staklenu tikvicu te se dopuni s

destiliranom vodom do oznake od 50 ml. Mjerenja uzoraka se izvode na spektrofotometru nakon mjerenja apsorbance prethodno pripremljenih standardnih otopina (Slika 3.11).



Slika 3.11. Spektrofotometar Thermo Scientific GENESYS 20 (foto: Borna-Ivan Balaž, 2018)

Naime za izradu kalibracijske krivulje koriste se otopine poznate koncentracije kompleksa, a koje se također pripremaju u staklenim tikvicama od 50 ml. Pripremljene otopine se koriste za mjerenje spomenute apsorbance i izradu same kalibracijske krivulje (Slika 3.12).



Parametri krivulje: $y = 3,026574E-02 x$
Rezidualna greška: 0,0030 Koeфицијent korelacije: 0,99922
Datum: 11.6.2018. 13:55:30 Mjerenje 11.6.2018. 13:51:11

Spektrofotometar: GENESYS 20
Serijski broj: 3SGU060005
Metoda: kalibracija.mqa (575 nm)

Slika 3.12. Kalibracijska krivulja

Nadalje mjerenjem apsorbance uzoraka te uz pomoć kalibracijske krivulje moguće je očitati koncentraciju preostalog Cu-trien kompleksa. Izračunate vrijednosti kapaciteta kationske izmjene prikazane su u nastavku ovoga rada, a izračunate su prema formuli (3-2) koja glasi:

$$\text{CEC (mmol/100g)} = \frac{n(\text{mmol})}{m(\text{g})} \cdot 100 \quad (3-2)$$

Gdje je:

CEC – kapacitet kationske izmjene izražen u mmol na 100 g uzorka,

n – množina tvari izražena u mmol,

m – masa suhog uzorka u g.

Kako je već spomenuto, izvedena mjerenja obavljena su na tri paralele po uzorku tla te su izražene vrijednosti u mmol/100 g uzorka te u meq/100 g uzorka. Važno je napomenuti kako se prilikom izražavanja kapaciteta kationske izmjene u meq/100 g uzorka vrijednosti trebaju pomnožiti s nabojem mjerenog elementa. S obzirom da se u ovome slučaju radi o Cu-trien kompleksu vrijednosti se množe s nabojem bakra koji u ovome slučaju iznosi 2.

3.2.8. Određivanje udjela elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) nakon ekstrakcije elemenata topljivih u zlatotopci

Udio Zn, Mn, Cu, Cr, Ni, Fe, Pb i Cd u uzorcima tla određen je uz pomoć atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) nakon provedene ekstrakcije pomoću zlatotopke. Prema standardu HRN ISO 11646 izvršena je ekstrakcija elemenata uz pomoć koncentrirane klorovodične i dušične kiseline. Postupak se sastoji u tretiranju 1 g uzorka sa 7 ml HCl te 2.3 ml HNO₃. Epruvete se nakon dodavanja kiselina postavljaju na digestijski blok gdje se odvija reakcija s uzorkom na temperaturi od 100 °C u trajanju od dva sata (Slika 3.13). Prilikom zagrijavanja uzoraka potrebno je u nastavak iznad epruveta dodavati 0.5 M HNO₃ koji tijekom reakcije sakuplja oslobođene živine pare. Po završetku reakcije uzorci su filtrirani kroz filter papir u tikvicu koja je do oznake od 100 ml nadopunjena s 0.5 M HNO₃. Svi uzorci pripremljeni su u tri paralele za potrebe određivanja koncentracije navedenih elemenata uz pomoć atomske apsorpcijske spektrometrije.

AAS je jedna od najvažnijih instrumentalnih tehnika za kvantitativnu analizu elemenata. Općenito se uređaj sastoji od izvora zračenja, raspršivača uzorka, monokromatora, optičkih dijelova, detektora i odgovarajućeg procesora elektroničkog signala (Rosenberg i Panne, 2014). Analiza uzoraka u ovome radu obavljena je na uređaju Perkin Elmer Analyst 700 koji

je prikazan na Slici 3.14. Prikazani uređaj kao izvor zračenja koristi šuplju katodnu lampu koja emitira elektromagnetno zračenje odgovarajuće valne duljine za određeni element. Stoga je prilikom mjerenja potrebno na uređaju mijenjati lampe ovisno o elementu koji se mjeri.



Slika 3.13. Epruvete na digestorskom bloku (foto: Borna-Ivan Balaž, 2018)

Uzorak se u uređaj usisava automatski nakon čega se raspršuje u plamen kako bi se atomi u uzorcima doveli u atomizirano stanje. Nadalje kada elektromagnetno zračenje koje je karakteristično za prijelaze elektrona u vanjskim atomskim orbitalama nekog elementa prolazi kroz prethodno raspršenu atomsku paru dio toga zračenja se apsorbira čime se

smanjuje intenzitet zračenja (www.enciklopedija.hr). Iz smanjenja intenziteta zračenja određuje se koncentracija elementa.

Prije početka mjerenja uzoraka potrebno je kalibrirati uređaj mjerenjem apsorbancije prethodno pripremljenih otopina poznatih koncentracija.



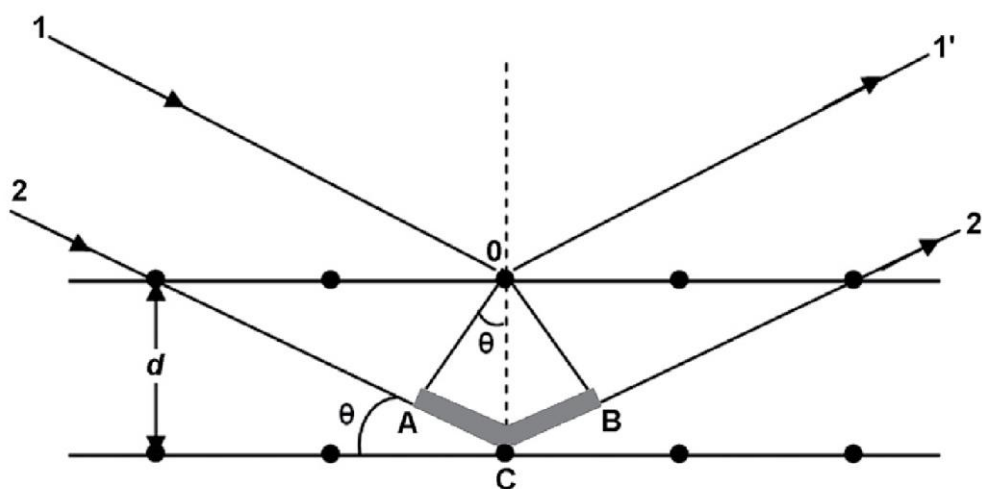
Slika 3.14. Atomički spektrometar PerkinsElmer Analyst 700 (foto: Borna-Ivan Balaž, 2018)

3.2.9. Analiza mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD)

Analiza mineralnog sastava izvršena je primjenom rendgenske difrakcije na prahu (XRD). Općenito, rendgenske zrake ili X-zrake nalik su na svjetlosne zrake, ali imaju mnogo kraće valne duljine od 10^{-11} do 10^{-9} m odnosno od 0,01 do 1 nm (Filipović i Lipanović, 1995). Raspršenje rendgenskog zračenja zbiva se na elektronima atoma u kristalu, a ovisi o unutarnjem rasporedu atoma u kristalu i strukturi definiranoj geometrijskim parametrima i snazi raspršenja na svakom atomu (Kojić-Prodić i Molčanov, 2013). Međutim do pojave difrakcije dolazi samo kod određenih valnih duljina ili uz monokromatsko zračenje kod određenih orijentacija kristala prema upadnom snopu. Difrakcija rendgenskih zraka u trodimenzionalnoj rešetki kristala može se objasniti refleksijom zraka na skupovima mrežnih ravnina (Slovenec, 2011). Stoga ako na skup mrežnih ravnina s međumrežnim razmakom d padaju dvije paralelne zrake 1 i 2 pod kutom θ tada će zrake zbog svoje prodornosti prolaziti kroz kristal, ali će se jedan dio zraka reflektirati na mrežnim ravninama i to pod istim kutom,

θ (Slovenec, 2011). Prema tome dužine $0A$ i $0B$ predstavljaju okomice na zrake 1 i 2, a zraka 2 prijeđe duži put od zrake 1 za $AC + CB$ kako je prikazano na Slici 3.15 (Kojić-Prodić i Molčanov, 2013).

Difrakcijske slike praha snimljene su pomoću Philipsovog difraktometra s brojačem, $\text{CuK}\alpha$ zračenjem ($U = 40\text{kV}$, $I = 35\text{ mA}$). Najprije su snimljene difrakcijske slike originalnih uzoraka, a zatim su snimljene difrakcijske slike uzoraka nakon svakog pojedinog tretmana. Najprije su uzorci tretirani 5 % octenom kiselinom zbog selektivnog otapanja karbonata, zatim glicerinom, nakon toga etilen-glikolom poslije čega slijedi žarenje na $650\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od dva sata i na kraju tretiranje netopivog ostatka s HCl u omjeru 1:1. Nakon posljednjeg tretmana dobivene su vrijednosti otopljenog udjela karbonata u uzorcima. Ove tretmane uglavnom je potrebno načiniti zbog preklapanja pikova određenih minerala na difraktogramima.



Slika 3.15. Bragov zakon (prilagođeno prema Kojić-Prodić i Molčanov, 2013)

4. REZULTATI ISTRAŽIVANJA

4.1. Rezultati određivanja boje tla Munsellovim atlasom boja

Boja tla određena je na svim uzorcima pomoću Munsellovog atlasa boja. Pregled dobivenih rezultata određivanja boje tla prikazan je u nastavku (Tablica 4.1).

Tablica 4.1. Boja tla

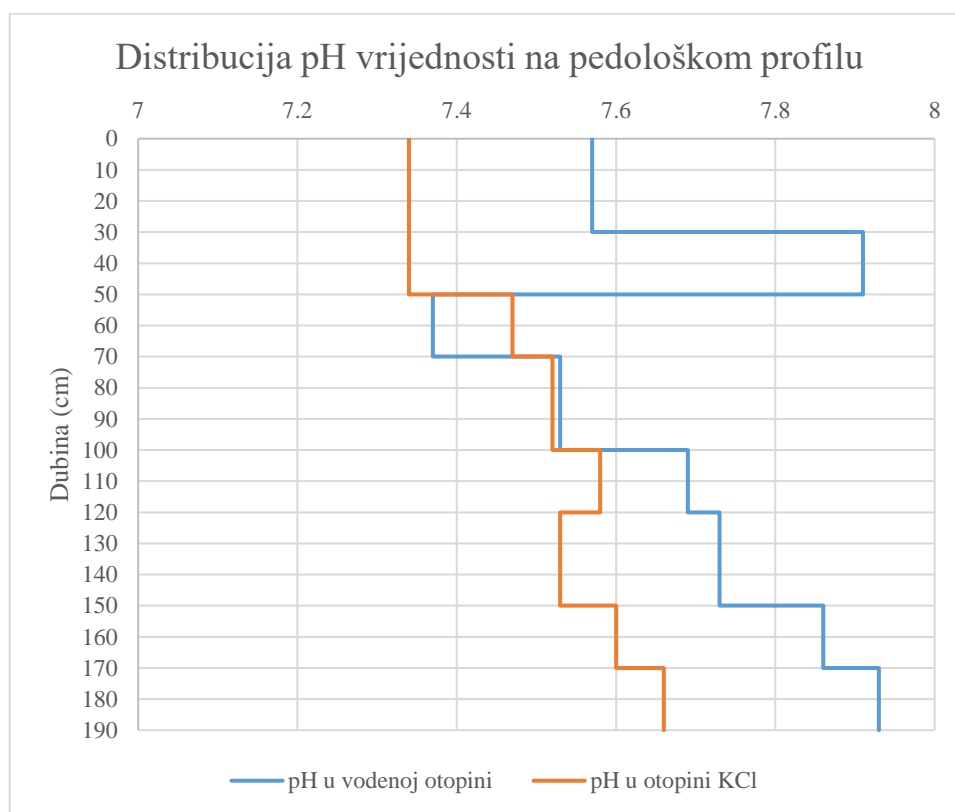
Laboratorijski broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Oznaka boje tla (prema Munsellu)	Naziv boje (prema Munsellu)
6310	0-30 cm	10YR/5/3	Smeđa
6311	30-50 cm	10YR/5/3	Smeđa
6312	50-70 cm	10YR/5/3	Smeđa
6313	70-100 cm	10YR/4/3	Smeđa
6314	100-120 cm	10YR/4/3	Smeđa
6315	120-150 cm	10YR/4/3	Smeđa
6316	150-170 cm	10YR/4/4	Tamno žućkasto-smeđa
6317	170-190 cm	10YR/4/4	Tamno žućkasto-smeđa

4.2. Rezultati određivanja reakcije tla (pH vrijednosti)

Dobivene pH vrijednosti upućuju na povećanu alkaličnost tla pri mjerenju u sve tri suspenzije (Tablica 4.2). Za vodenu otopinu pH vrijednosti uzoraka se kreću od 7,37 do 7,93, a za otopinu KCl ta je vrijednost od 7,34 do 7,66. Prema literaturi (Vukadinović i Vukadinović, 2011) s obzirom na izmjerenu pH vrijednost u vodenoj otopini, tlo se može okvirno determinirati kao slabo do jako alkalično. Također se može generalno reći kako nakon početnog skoka postoji trend povećanja alkaličnosti tla s povećanjem dubine uzorkovanja (Slika 4.1).

Tablica 4.2. Raspodjela pH vrijednosti na pedološkom profilu

Laboratorijski broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	pH u vodenoj otopini	pH u otopini KCl
6310	0-30	7,57	7,34
6311	30-50	7,91	7,34
6312	50-70	7,37	7,47
6313	70-100	7,53	7,52
6314	100-120	7,69	7,58
6315	120-150	7,73	7,53
6316	150-170	7,86	7,6
6317	170-190	7,93	7,66



Slika 4.1. Distribucija pH vrijednosti po pedološkom profilu

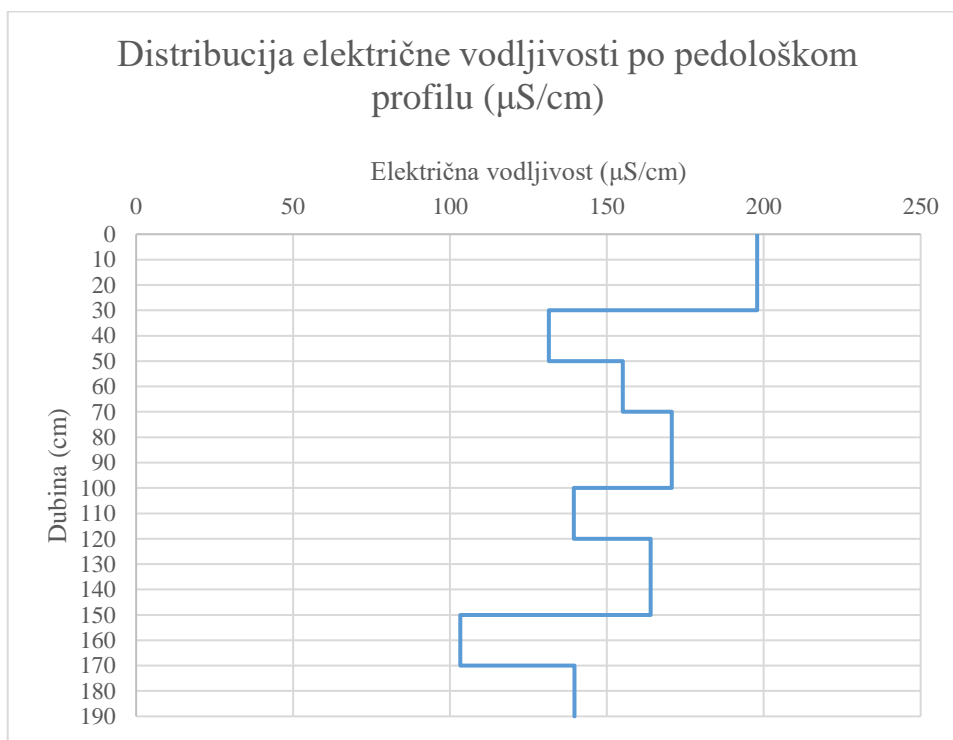
4.3. Rezultati određivanja električne provodljivosti tla (EC)

Električna vodljivost analiziranog tla kreće se u rasponu od 103,3 do 197,9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Tablica 4.3). Najveća električna vodljivost je u površinskom dijelu, dok je najmanja električna

vodljivost utvrđena na dubini između 150 i 170 cm. Riječ je o malim vrijednostima električne vodljivosti uz izmjenu viših i nižih vrijednosti idući prema dubljim dijelovima pedološkog profila (Slika 4.2).

Tablica 4.3. Distribucija električne vodljivosti po pedološkom profilu

Laboratorijski broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Električna vodljivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
6310	0-30	197,9
6311	30-50	131,5
6312	50-70	155,1
6313	70-100	170,7
6314	100-120	139,5
6315	120-150	164
6316	150-170	103,3
6317	170-190	139,7



Slika 4.2. Distribucija električne vodljivosti po pedološkom profilu

4.4. Rezultati granulometrijske analize

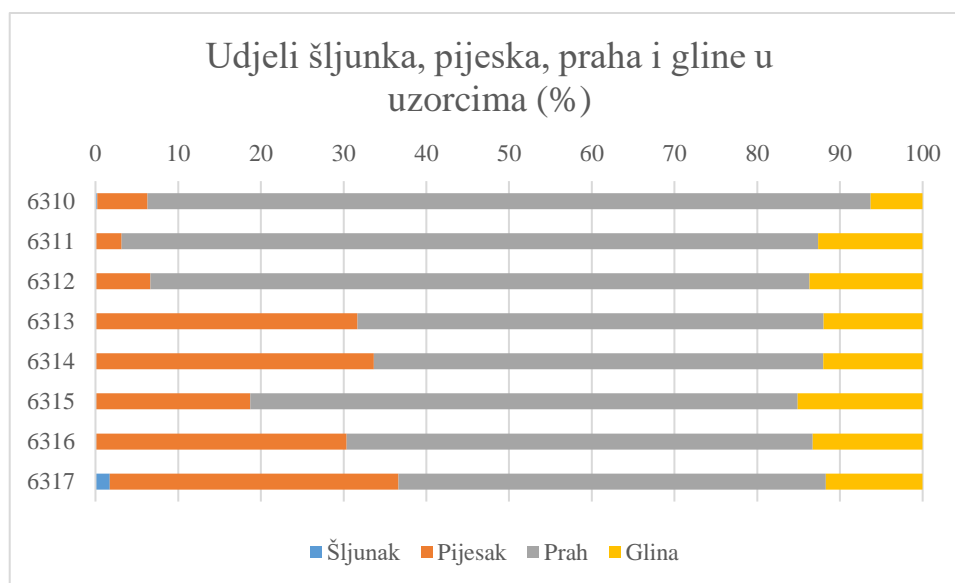
Rezultati granulometrijske analize dobiveni su uz pomoć metode mokrog sijanja i pipetne metode. Uzimajući u obzir klasifikaciju prema Wentworthu (Slika 4.3) frakcije su raspoređene u sljedećim dimenzijama: sitni šljunak, vrlo krupni pijesak, krupni pijesak, srednji pijesak, sitni pijesak, vrlo sitni pijesak, krupni prah, srednji prah, sitni prah te glina. U uzorcima dominira frakcija dimenzije srednjeg praha odnosno 0,032 mm do 0,016 mm i to u rasponu od 73,37 % do 20,59 %. Također su značajno prisutne i frakcije dimenzija sitnog praha u rasponu od 5,56 % do 23,08 %, vrlo sitnog pijeska u rasponu od 1,49 % do 22,95 %, krupnog praha u rasponu od 5,10 % do 19,42 %, gline u rasponu od 6,28 % do 15,11 % te sitnog pijeska u rasponu od 1,43 % do 11,20 % dok su frakcije ostalih dimenzija slabije zastupljene kako je i prikazano u nastavku (Tablica 4.4, Slika 4.5 i Prilog 1).

BLOKOVI		> 64 mm
ŠLJUNAK	OBLUCI	64 mm
	KRUPNI	4 mm
	SITNI	2 mm
PIJESAK	vrlo krupni	1 mm
	krupni	0.5 mm
	srednji	0.25 mm
	sitni	0.125 mm
	vrlo sitni	0.063 mm
PRAH ILI SILT	krupni	0.032 mm
	srednji	0.016 mm
	sitni	0.004 mm
GLINA		< 0.004 mm

Slika 4.3. Klasifikacija prema Wentworthu (prilagođeno prema Tišljar, 1994.)

Tablica 4.4. Rezultati granulometrijske analize

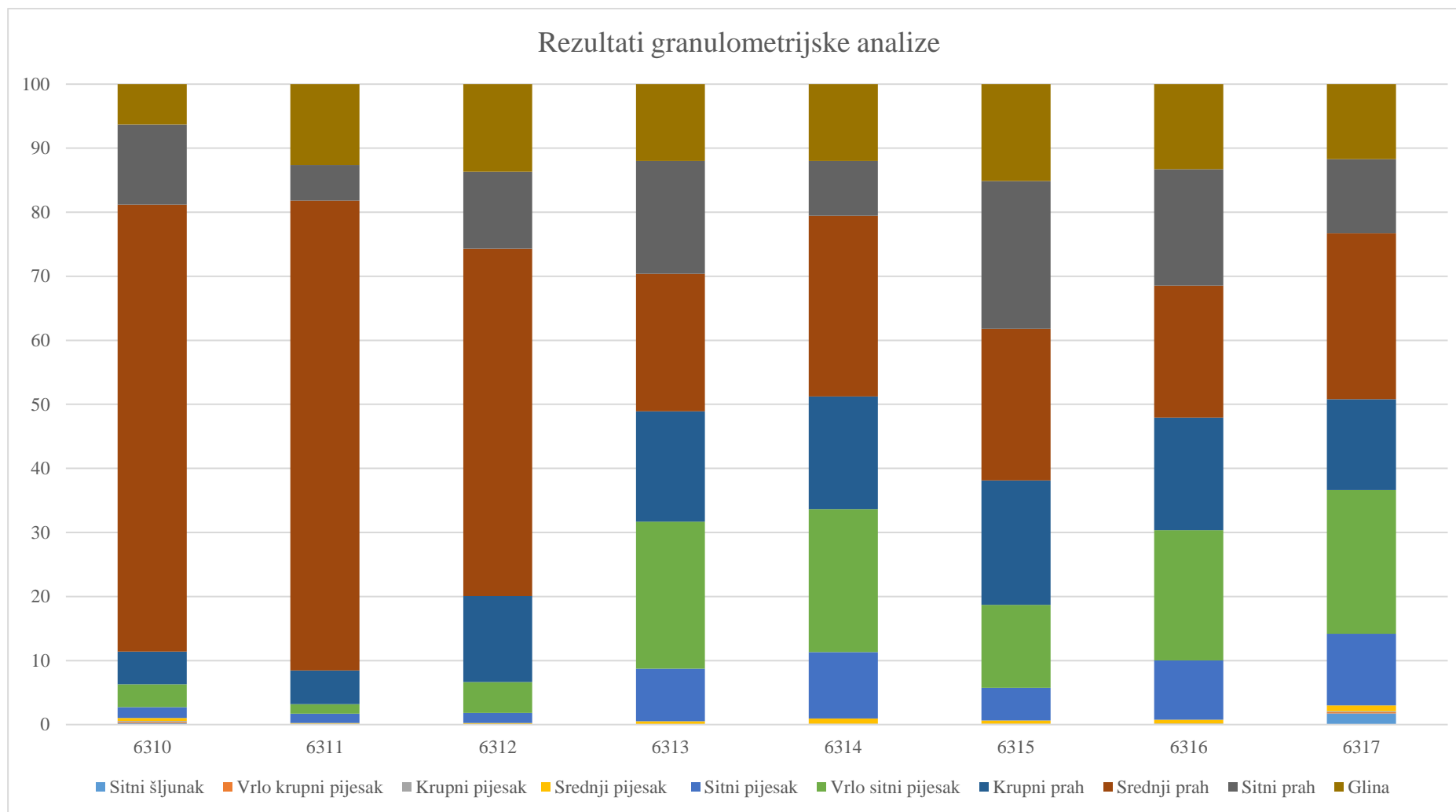
Frakcije čestica u uzorku	Dubina (cm)							
	30	50	70	90	120	150	170	190
Sitni šljunak (%)	0,22	0,01	0,04	0,00	0,00	0,01	0,00	1,72
Vrlo krupni pijesak (%)	0,13	0,06	0,02	0,03	0,01	0,03	0,02	0,23
Krupni pijesak (%)	0,20	0,05	0,04	0,06	0,12	0,10	0,15	0,14
Srednji pijesak (%)	0,46	0,13	0,14	0,42	0,83	0,49	0,57	0,90
Sitni pijesak (%)	1,70	1,43	1,57	8,22	10,34	5,12	9,27	11,20
Vrlo sitni pijesak (%)	3,56	1,49	4,85	22,95	22,34	12,95	20,34	22,45
Krupni prah (%)	5,10	5,26	13,40	17,24	17,59	19,42	17,60	14,17
Srednji prah (%)	69,80	73,37	54,27	21,46	28,23	23,69	20,59	25,88
Sitni prah (%)	12,53	5,56	12,00	17,64	8,54	23,08	18,17	11,60
Glina (%)	6,28	12,63	13,68	11,98	12,00	15,11	13,29	11,71



Slika 4.4. Udjeli šljunka, pijeska, praha i gline u uzorcima

Uzimajući u obzir samo dominantne frakcije šljunka, pijeska, praha i gline, kako je na Slici 4.4. vidljivo, u svim uzorcima najzastupljeniji je prah. Uzorci 6310, 6311 i 6312 imaju veći udio gline u odnosu na udio pijeska te zanemarive udjele šljunka. S povećanjem dubine također se povećava i udio pijeska u uzorcima 6313, 6314, 6315, 6316 i 6317. Razmjerno je ujednačen udio gline cjelokupnom dubinom profila uz zanemarivu količinu šljunka u uzorku

6315 odnosno izostanak frakcije šljunka u uzorcima 6313, 6314 i 6316. Tek na krajnjoj dubini pedološkog profila postoji nešto značajniji udio šljunka koji je zamijećen i tijekom bušenja na terenu.



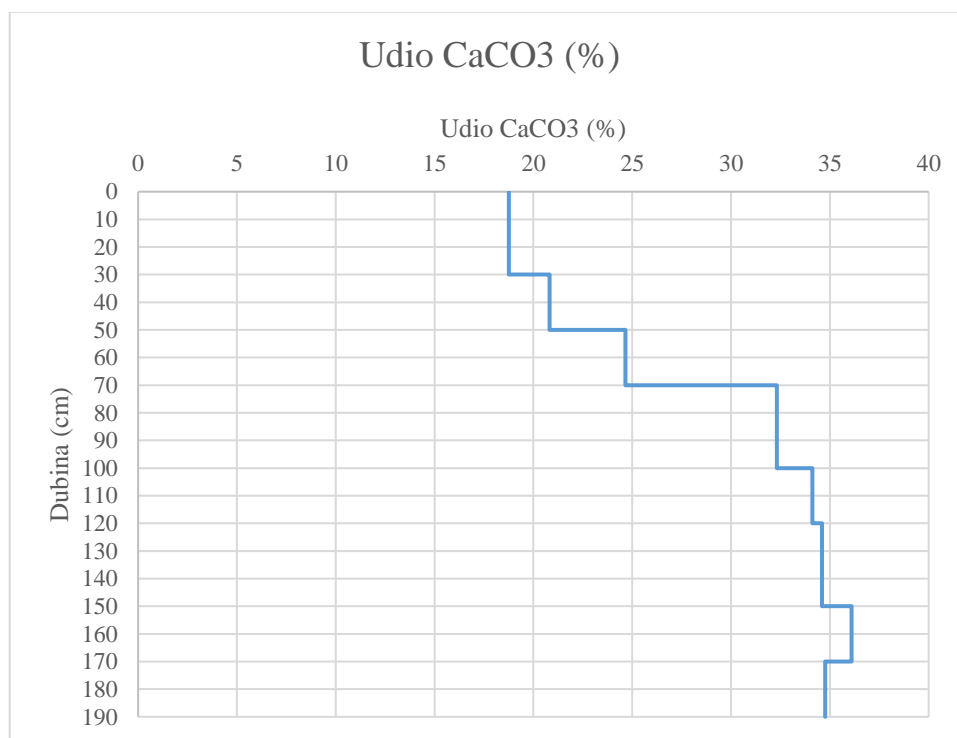
Slika 4.5. Rezultati granulometrijske analize

4.5. Rezultati određivanja udjela karbonata

Metodom kalcimetrije utvrđen je udio karbonata u rasponu od 18,76 do 36,10 %. Također je vidljivo je povećanje sadržaja karbonata s povećanjem dubine (Tablica 4.5 i Slika 4.6). Trend povećanja s dubinom se nastavlja sve do zadnjeg intervala gdje je vidljivo blago smanjenje sadržaja karbonata.

Tablica 4.5. Distribucija sadržaja karbonata po dubini uzorkovanja

Laboratorijski broj uzorka	Dubina uzorkovanja (cm)	Udio CaCO_3 (%)
6310	0-30	18,76
6311	30-50	20,82
6312	50-70	24,66
6313	70-100	32,31
6314	100-120	34,12
6315	120-150	34,60
6316	150-170	36,10
6317	170-190	34,76



Slika 4.6. Distribucija sadržaja karbonata po dubini uzorkovanja

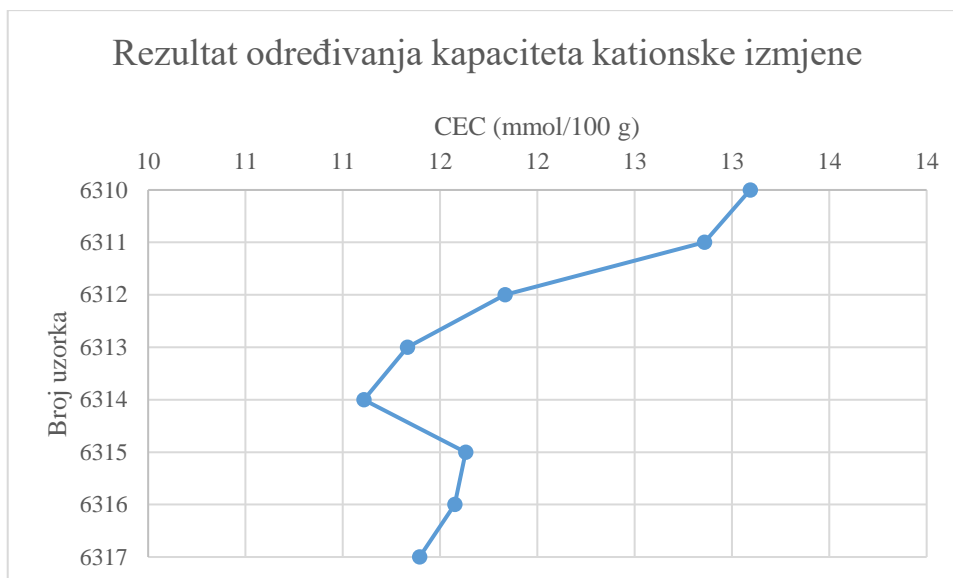
4.6. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene

Vrijednosti određivanja kapaciteta kationske izmjene prikazane su u Tablici 4.6 Prikazani rezultati predstavljaju srednju vrijednost mjerenja s rasponom vrijednosti od 11,11 mmol/100 g do 13,09 mmol/100 g odnosno 22,22 meq/100 g do 26,19 meq/100 g.

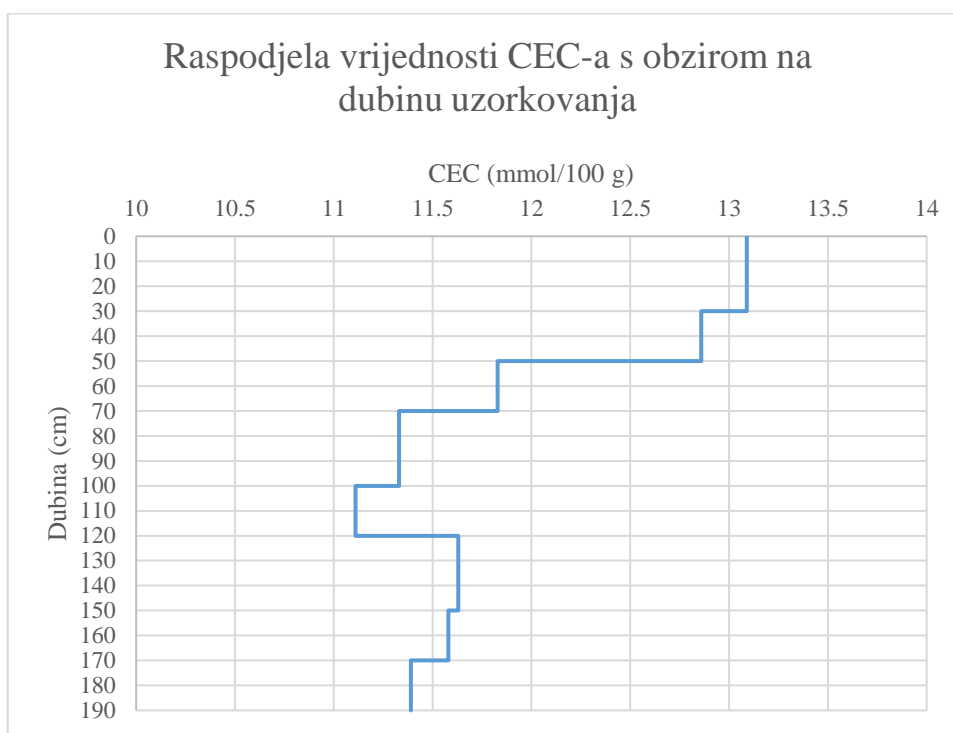
Tablica 4.6. Rezultati određivanja kapaciteta kationske izmjene

Broj uzorka	CEC (mmol/100 g)	CEC (meq/100 g)
6310	13,09	26,19
6311	12,86	25,72
6312	11,83	23,67
6313	11,33	22,66
6314	11,11	22,22
6315	11,63	23,26
6316	11,58	23,15
6317	11,39	22,79

Raspodjela vrijednosti prikazana je na Slici 4.7 gdje vidljiv trend opadanja dobivenih rezultata mjerenja. To je još više izraženo na Slici 4.8 gdje je jasno vidljivo opadanje vrijednosti od 13,09 mmol/100 g do 11,11 mmol/100 g do dubine od 120 cm. Nakon toga slijedi blagi rast do 11,63 mmol/100 g u idućih 30 cm te nakon toga ponovno pad najprije na 11,58 mmol/100 g te naposljetku na 11,39 mmol/100 g do konačne dubine od 190 cm.



Slika 4.7. Prikaz rezultata određivanja kapaciteta kationske izmjene



Slika 4.8. Raspodjela vrijednosti CEC-a s obzirom na dubinu uzorkovanja

4.7. Rezultati određivanja sadržaja elemenata pomoću atomske apsorpcijske spektrometrije (AAS) nakon ekstrakcije elemenata topljivih u zlatotopci

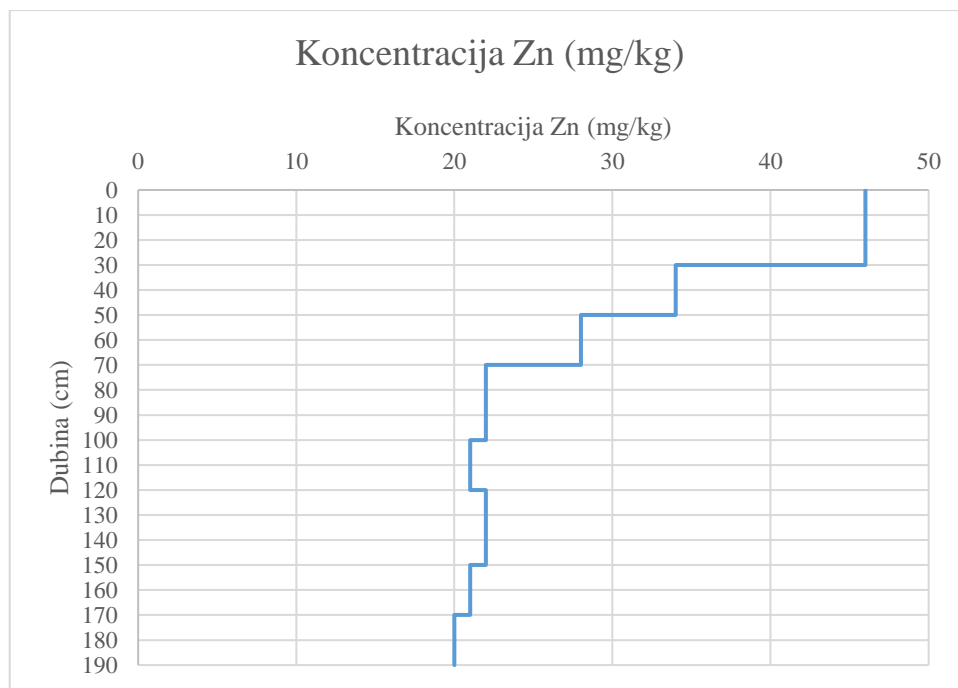
Izračunati rezultati dobiveni mjerenjem sadržaja elemenata atomskom apsorpcijskom spektroskopijom nakon ekstrakcije u zlatotopci prikazani su u Tablici 4.7 Izvršeno je mjerenje koncentracije za Zn, Mn, Cu, Cr, Ni, Fe, Pb i Cd, međutim obavljena mjerenja

ukazuju kako su koncentracije Pb i Cd ispod granice detekcije te stoga njihove vrijednosti nisu prikazane u nastavku.

Tablica 4.7. Koncentracije elemenata u tlu

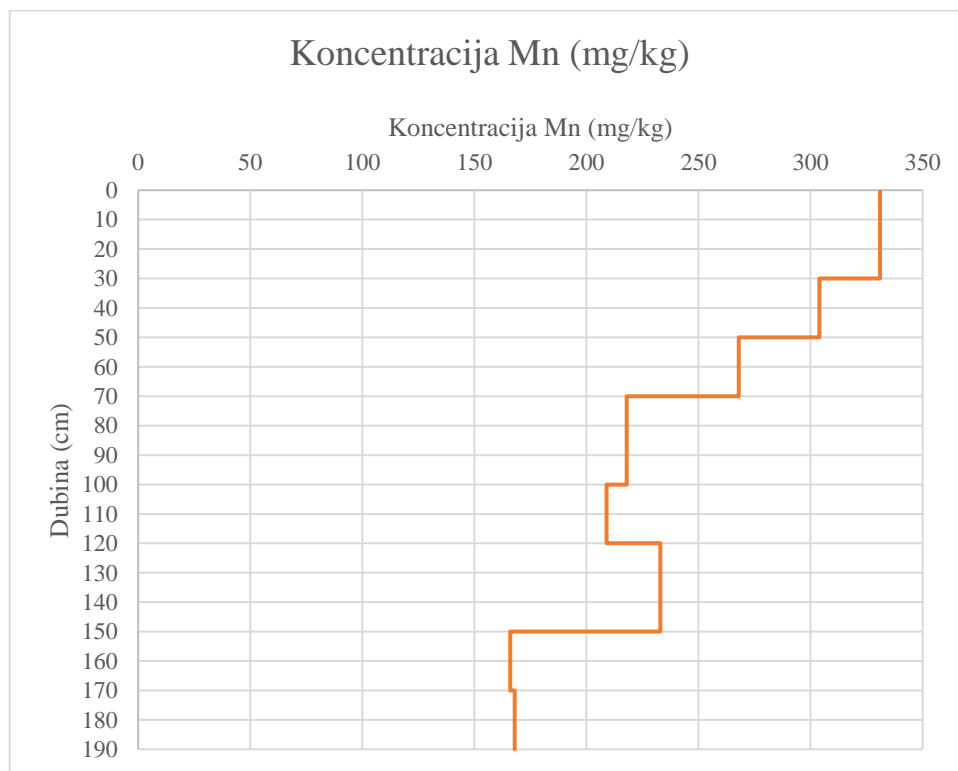
Broj uzorka	Zn (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Fe (%)
6310	46	331	14	23	62	1.4
6311	34	304	12	20	91	1.4
6312	28	268	10	22	76	2.5
6313	22	218	8	40	339	2.2
6314	21	209	8	31	134	2.0
6315	22	233	9	45	247	2.2
6316	21	166	12	23	100	1.9
6317	20	168	9	51	379	1.9

Koncentracija cinka u uzorcima sedimenata kreće se u prosjeku od 20 mg/kg do 46 mg/kg (Slika 4.9). Generalno je vidljiv trend opadanja koncentracije cinka po dubini profila s najvećim vrijednostima do dubine od 30 cm uz kontinuirani pad do 120 cm dubine. U rasponu od 120 cm do 150 cm postoji blagi porast koncentracije s vrijednošću od 22 mg/kg te nakon toga kontinuirani pad do krajnje dubine od 190 cm.



Slika 4.9. Raspodjela koncentracije cinka po dubini profila

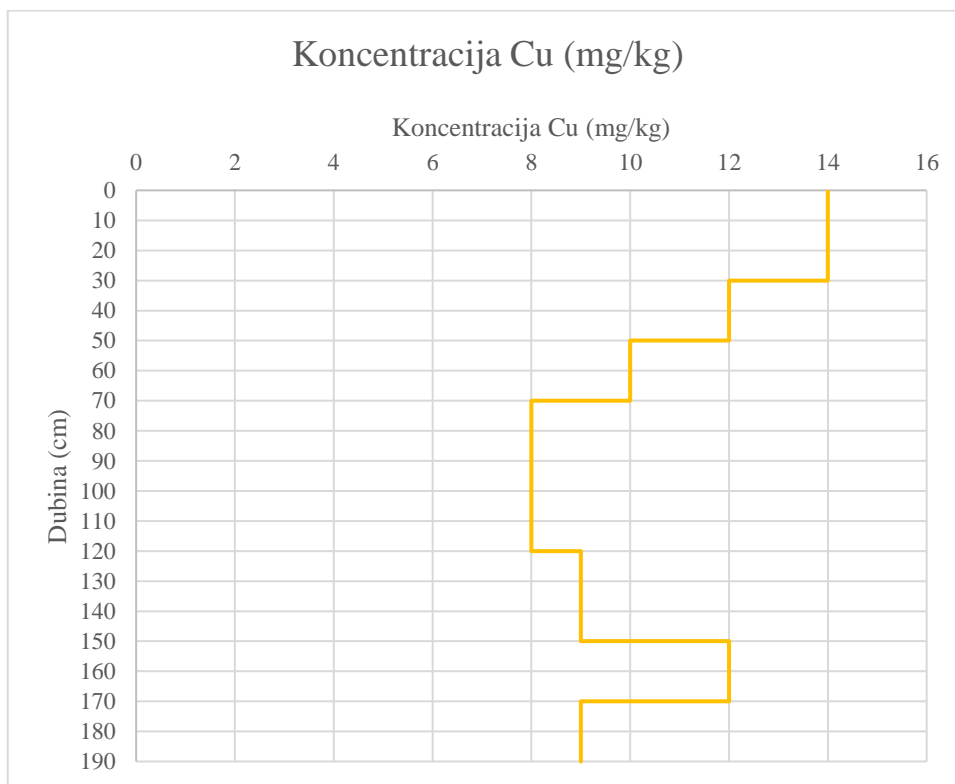
Raspodjela koncentracije mangana po pedološkom profilu prikazana je na Slici 4.10. Kao i u slučaju raspodjele koncentracije cinka po dubini profila, vidljiv je generalni trend opadanja.



Slika 4.10. Raspodjela koncentracije mangana po dubini profila

Raspon vrijednosti koncentracija je od maksimalnih 331 mg/kg u prvih 30 cm pedološkog profila do minimalnih 166 mg/kg na dubini između 150 i 170 cm. Odstupanje od smanjenja koncentracije s dubinom izraženo je između 120 i 150 cm dubine s vrijednošću koncentracije 233 mg/kg te na dubini između 170 i 190 cm s vrijednošću koncentracije od 168 mg/kg.

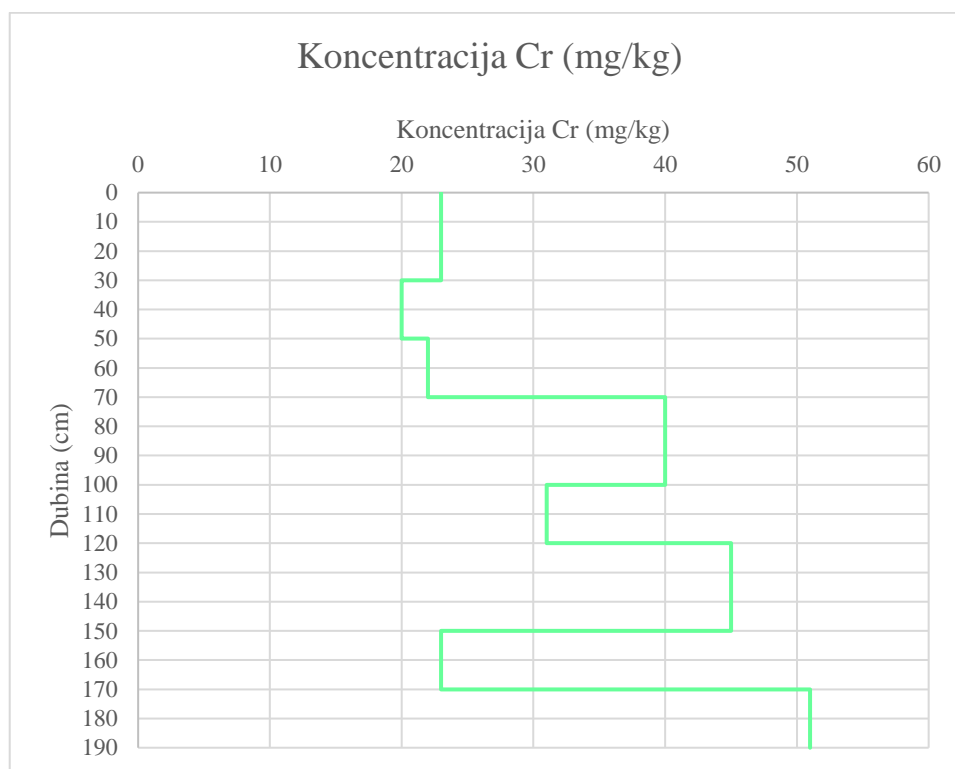
Koncentracija bakra kreće se u rasponu od 14 mg/kg do 8 mg/kg (Slika 4.11). Vrijednosti koncentracija uglavnom su nasumično raspodijeljene po pedološkom profilu uz prisutnost najveće koncentracije bakra u samom površinskom dijelu profila do dubine od 30 cm. Koncentracija ponovno raste od 100 cm do 170 cm dubine nakon čega ponovno počinje opadati do krajnje dubine od 190 cm.



Slika 4.11. Raspodjela koncentracije bakra po dubini profila

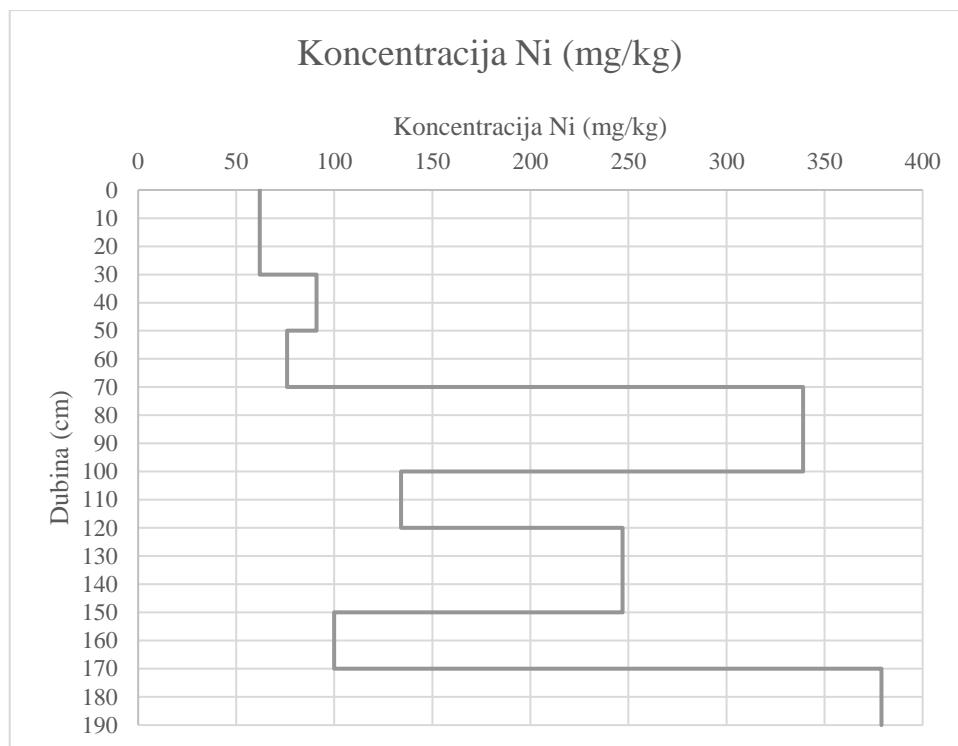
Nadalje na Slici 4.12 prikazana je raspodjela koncentracije kroma po dubini profila. Za razliku od prethodno prikazanih koncentracija, najveća vrijednost od 51 mg/kg izmjerena je u najdubljem dijelu profila između 170 i 190 cm. Najmanja vrijednost izmjerena je na uzorcima s dubine od 30 do 50 cm s vrijednošću 20 mg/kg. Također kao i slučaju prikaza koncentracije bakra, može se uočiti razmjerno nasumična raspodjela vrijednosti. No u ovome slučaju vidljivi su skokovi povećanja koncentracije kroma na dubini od 70 do 100 cm, od

120 do 150 cm te 170 do 190 cm između kojih slijedi opadanje vrijednosti koncentracije kroma.



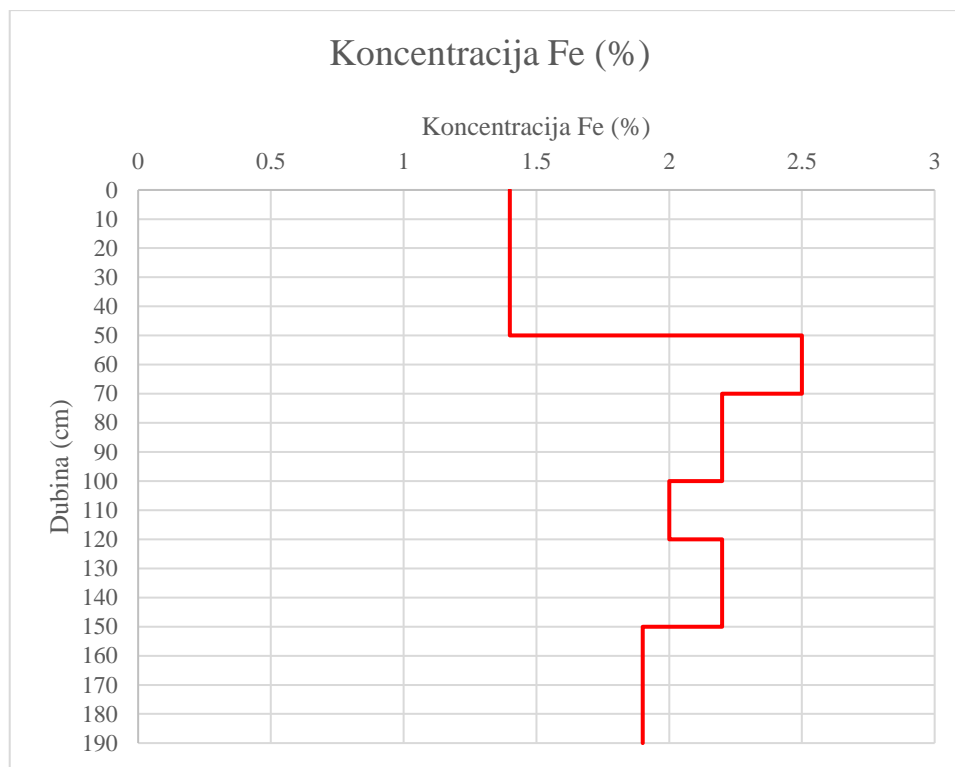
Slika 4.12. Raspodjela koncentracije kroma po dubini profila

Raspodjela koncentracije nikla po pedološkom profilu se kreće od 62 mg/kg do 379 mg/kg. Slično kao i u slučaju raspodjele koncentracija kroma postoje izraženi skokovi vrijednosti koncentracija na dubini između 70 i 100 cm, 120 i 150 cm te 170 i 190 cm (Slika 4.13). Na dubini između 70 i 100 cm, koncentracija iznosi 339 mg/kg, na dubini između 120 i 150 cm ta je vrijednost nešto manja i iznosi 247 mg/kg dok se prethodno spomenuta, najveća izmjerena koncentracija nalazi na dubini između 170 i 190 cm.



Slika 4.13. Raspodjela koncentracije nikla po dubini profila

Naposljetku, Slika 4.14 prikazuje raspodjelu koncentracije željeza na pedološkom profilu. Bez dvojbe se ovdje radi o najvišim izmjerenim koncentracijama u odnosu na do sada izložene rezultate. Raspon vrijednosti kreće se od 1,4 % u prvih 30 cm profila do maksimalnih 24981 mg/kg na dubini između 50 i 70 cm. Prvih 50 cm pedološkog profila prikazuju uglavnom ujednačene vrijednosti koncentracija oko 1,4 % dok je drugi dio profila od 50 do 190 cm dubine karakteriziran postupnim padom vrijednosti koncentracije željeza. Pri tome postoji najprije pad vrijednosti od 2,5 % do 2 % do dubine od 120 cm te pad vrijednosti od 2,2 % do 1,9 % do dubine od 190 cm.



Slika 4.14. Raspodjela koncentracije željeza po dubini profila

4.8. Rezultati analize mineralnog sastava primjenom rendgenske difrakcije na prahu

Uzorci s područja vodocrpilišta Petruševac analizirani su metodom rendgenske difrakcije na prahu. Difrakcijske slike praha snimljene su pomoću Philipsovog difraktometra s brojačem, $\text{CuK}\alpha$ zračenjem ($U=40$ kV, $I=35$ mA). Provedene su analize na originalnim uzorcima na kojima su zbog preciznije analize dodatno provedeni prethodno navedeni tretmani.

Rezultati analiza uglavnom ukazuju na neznatne promjene u mineralnom sastavu uzoraka cijelom dubinom profila (Tablica 4.8 i Tablica 4.9). U uzorcima su utvrđeni: kalcit, dolomit, kvarc i plagioklasi te je utvrđena prisutnost kalijskog feldspata kao i tinjčastih minerala za koje se pretpostavlja kako ih čini smjesa ilitičnog materijala i muskovita uz izostanak ili vrlo malo biotita. Utvrđena je i prisutnost amorfne tvari (AC) kao i mješanoslojnih minerala (MM) koji su moguće nepravilno interstratificirani, a njihova prisutnost se ne može sa sigurnošću potvrditi u uzorcima 6310 i 6314 dok se u ostalim uzorcima ne može odrediti njihov udio, ali se nazire njihovo prisustvo u uzorku. Klorit je prisutan cijelom dubinom profila, dok se izostanak kaolinskih minerala očituje u uzorcima 6313, 6314 i 6316 odnosno ne može se utvrditi sa sigurnošću u uzorku 6315. Ovaj raspon uzoraka odgovara dubini od 70 do 170 cm. U ostatku uzoraka su kaolinski minerali prisutni. Nadalje utvrđena je i prisutnost željeznih oksida goethita i hematita u uzorcima 6310, 6311, 6312 i 6313 odnosno

nije ih moguće sa sigurnošću utvrditi u uzorcima 6315 i 6316. Hematit također nije moguće sa sigurnošću utvrditi u uzorku 6317, a postoji i izostanak ovih minerala u uzorku 6314 odnosno na dubini između 100 i 120 cm.

Tablica 4.8. Rezultati analize mineralnog sastava na originalnim uzorcima

Uzorak	Kalcit Cal	Dolomit Dol	Kvarc Qtz	Plagioklas Pl	K. feldspat Kfs	Goethit Gt	Hematit Hem	Tinjčasti minerali T	Kaolinit Kln	Klorit Chl	MM	AC
6310	9	18	17	5	+	+ Gt i/ili Hem		+++	+	++	?	+
6311	8	20	17	6	+	?		+++	+	+/+++	+	+
6312	8	24	18	7	+	+ Gt i/ili Hem		++/+++	+	++	+	+
6313	7	30	23	6	+	+ Gt i/ili Hem		++	-	+/+++	+	+
6314	8	29	23	7	+	-		++	-	+	?	+
6315	9	26	21	5	+	?		++	?	+/+++	+	+
6316	7	26	24	5	+	?		++	-	+/+++	+	+
6317	6	31	23	7	+	+	?	++	+	+/+++	+	+

+++ > 20 %

++ 10-20 %

+ < 10%

+ nazire se prisustvo, ali se ne može odrediti udio

? nije sa sigurnošću utvrđen (zbog preklapanja difrakcijskih linija ili zbog malog udjela)

Tablica 4.9. Rezultati analize mineralnog sastava na neotopljenom ostatku

Uzorak	Kvarc Qtz	Plagioklas Pl	K. felsdapat Kfs	Goethit Gt		Hematit Hem	Tinčasti minerali T	Kaolinit Kln	Klorit Chl	MM
6310 NO	23	7	+	+ Gt i/ili Hem		+++	+	++/+++	?	+
6311 NO	23	8	+	?		+++	+	++	+	+
6312 NO	26	10	+	+ Gt i/ili Hem		+++	+	++/+++	+	+
6313 NO	36	9	+	+ Gt i/ili Hem		+++	-	++	+	+
6314 NO	37	11	+	-		+++	-	+/++	?	+
6315 NO	32	8	+	?		+++	?	++/+++	+	+
6316 NO	36	8	+	?		+++	-	++	+	+
6317 NO	37	12	+	+	?	+++	+	++	+	+

+++ > 20 %

++ 10-20 %

+ < 10%

+ nazire se prisustvo, ali se ne može odrediti udio

? nije sa sigurnošću utvrđen (zbog preklapanja difrakcijskih linija ili zbog malog udjela)

5. DISKUSIJA

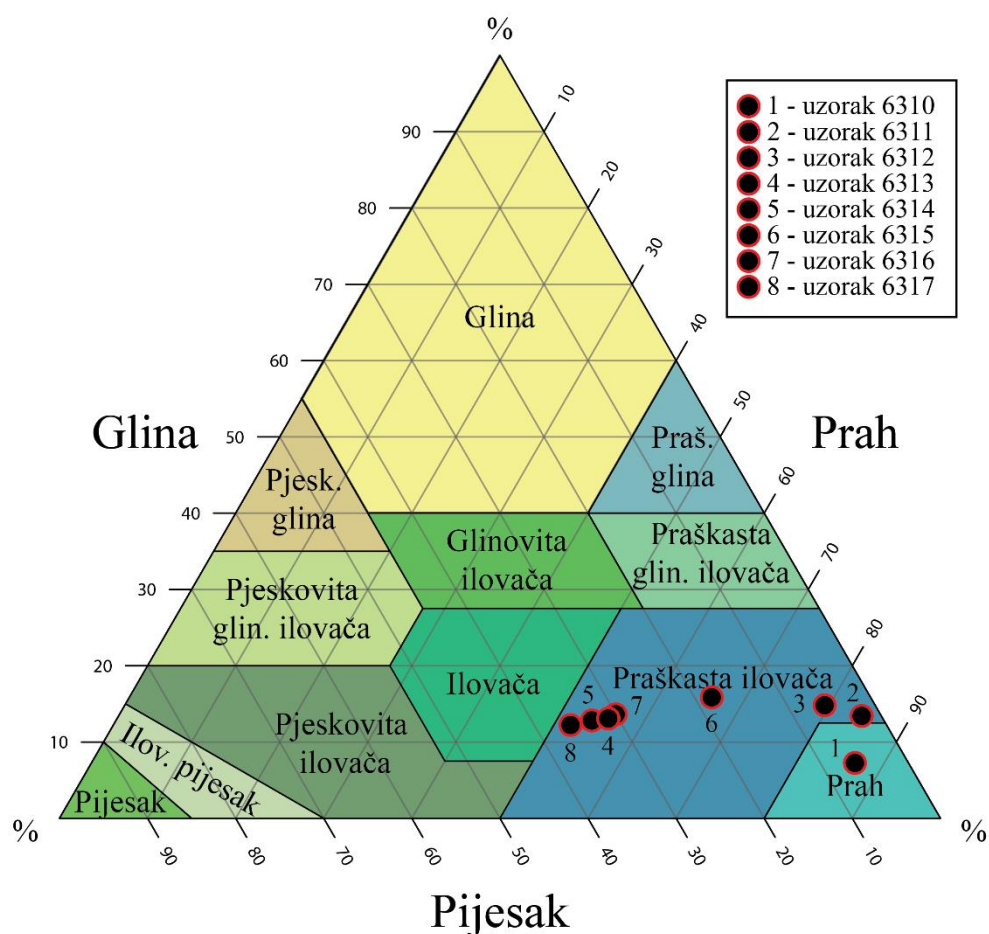
Uzorci tla s područja vodocrpilišta Petruševac analizirani su na terenu i u laboratoriju kako bi se odredile njihove geokemijske i mineraloške karakteristike za potrebe ovoga rada.

Na terenu su izvođenjem bušotine uzeti uzorci do dubine od 190 cm koji su zatim podijeljeni prema teksturnim značajkama. Na dubini od 190 cm utvrđena je prisutnost šljunaka koji predstavljaju prijelaz prema matičnom supstratu. Boja je na terenu određena uz pomoć Munsellovog atlasa boja, a razlike u boji su zapravo do dubine od 150 cm uglavnom minimalne. Zato su u tome rasponu dubine uzorci smeđe boje koji nakon toga do krajnje dubine od 190 cm prelaze u tamno žućkasto-smeđu boju.

Kiselost tla određena je na dva načina pri čemu su vrijednosti određene u vodenoj otopini uglavnom veće u odnosu na vrijednosti mjerne u 1 M otopini KCl. Aktivna kiselost tla se određuje u vodenoj otopini dok se potencijalna kiselost određuje u 1M otopini KCl i 0,01 M otopini CaCl_2 (Mutavdžić Pavlović i Kaštelan-Macan M., 2010). Također se s obzirom na pH vrijednosti mjerene u vodenoj otopini, tlo može odrediti kao slabo do jako alkalno (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Jedan od razloga alkaličnosti upravo je prisutnost karbonata koje tlo uglavnom nasljeđuje od matičnog materijala (Foth, 1990). Prisutnost karbonata određena je pomoću tri različite metode. Najprije vizualnim opažanjem na terenu gdje je potvrđena dobra reakcija svih uzoraka s klorovodičnom kiselinom. Zatim je određena količina karbonata metodom kalcimetrije i naposljetku potpunim otapanjem karbonata za potrebe XRD analize. Metodom kalcimetrije određen je udio karbonata u rasponu od 18,76 % sve do maksimalnih 36,10 %. Nadalje, uzimajući u obzir pedološku karakterizaciju tla s obzirom na udio karbonata, tlo pripada srednje karbonatnom tlu do dubine 70 cm i jako karbonatnom tlu od 70 do 190 cm dubine.

Najveća vrijednost električne vodljivosti od $197,9 \mu\text{S}/\text{cm}$ izmjerena je na uzorku koji je uzet s dubine od 30 cm, ali i to je razmjerno nisko. Ova vrijednost može se objasniti zadržavanjem soli zbog evaporacije u površinskim horizontima uslijed procjeđivanja i izostankom oborina kroz dulji vremenski period (Moore, 2001). Prema Vukadinović i Vukadinović (2011) zaslanjena tla su ona čije vrijednosti električne vodljivosti prelaze $4 \text{ dS}/\text{m}$. Uzimajući u obzir kako u slučaju analiziranih uzoraka najveća vrijednost ne prelazi $0,2 \text{ dS}/\text{m}$ može se zaključiti kako je salinitet uzoraka tla vrlo nizak. Općenito električna vodljivost uobičajeno ukazuje na prisutnost soli koje su topljive u vodi. To su uglavnom natrijske, kalijске, kalcijске i magnezijске soli koje mogu biti kloridi, sulfati ili karbonati (Hazelton i Murphy, 2007).

Nadalje, potrebno je načiniti i determinaciju uzoraka tla. Ova klasifikacija uzima u obzir tri frakcije odnosno glinu, prah i pijesak koja se temelji na FAO (2007) (*engl. Food and Agriculture Organization of the United Nations*) klasifikaciji kako bi se rezultati mogli interpretirati s obzirom na postojeću zakonsku regulativu (Slika 5.1). Kako je vidljivo uzorke 6311, 6312, 6313, 6314, 6315, 6316 i 6317 moguće je determinirati kao praškastu ilovaču dok je uzorak 6310 moguće determinirati kao prah. S obzirom na teksturu moguće je usporediti i vrijednosti kapaciteta kationske izmjene, koje su također mjerene na uzorcima.



Slika 5.1. Trokomponentni dijagram teksturnih klasa tla (prilagođeno prema Moeys, 2018)

Vrijednosti kapaciteta kationske izmjene kreću se u rasponu vrijednosti od 11,11 mmol/100 g do 13,09 mmol/100 g odnosno 22,7897 meq/100 g do 26,1861 meq/100 g. Prema literaturi vrijednosti CEC-a se kreću u rasponu vrijednosti od 15 do 25 meq/100 g uzorka za praškasto-ilovasta tla (Vukadinović i Vukadinović, 2011). Nadalje treba uzeti u obzir kako je najveća izmjerena vrijednost CEC-a upravo u uzorku koji je determiniran kao prah te kako su

mjerene vrijednosti uzoraka uglavnom između 22 i 24 meq/100 g dok uzorak 6311 ima vrijednost 25,72 meq/100 g. Moguće je uočiti i smanjenje vrijednosti CEC-a s povećanjem dubine u odnosu na prvih 70 cm gdje su izmjerene najveće vrijednosti na cijelom profilu. Ovaj trend moguće je povezati s prethodno izloženim povećanjem udjela pijeska upravo od dubine 70 do 190 cm.

Dobivene podatke potrebno je usporediti s maksimalno dopuštenim količinama (MDK) propisanim u Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (NN 9/2014) na temelju Zakona o poljoprivrednom zemljištu (NN 20/2018). Sukladno pravilniku određen je mehanički sastav tla uzimajući u obzir FAO (2007) klasifikaciju kako je već ranije spomenuto. Na taj način uzorci su određeni kao praškasta ilovača te je jedan uzorak određen kao prah. S obzirom na klasifikaciju propisanu Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja te pridržavajući se uvjeta o pH vrijednostima, uzorci spadaju u praškasto-ilovasto tlo. Uzorak određen kao prah također će biti svrstan u tu kategoriju jer ne pripada drugim dvjema propisanim kategorijama. Maksimalno dopuštene količine prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja prikazane su u Tablici 5.1.

Tablica 5.1. Maksimalno dopuštene količine (MDK) potencijalno onečišćujućih elemenata (prilagođeno prema NN 9/2014)

mg/kg	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Pjeskovito tlo	0-0,5	0-40	0-60	0-0.5	0-30	0-50	0-60
Praškasto-ilovasto tlo	0,5-1,0	40-80	60-90	0.5-1.0	30-50	50-100	60-150
Glinovito tlo	1,0-2,0	80-120	90-120	1.0-1.5	50-75	100-150	150-200

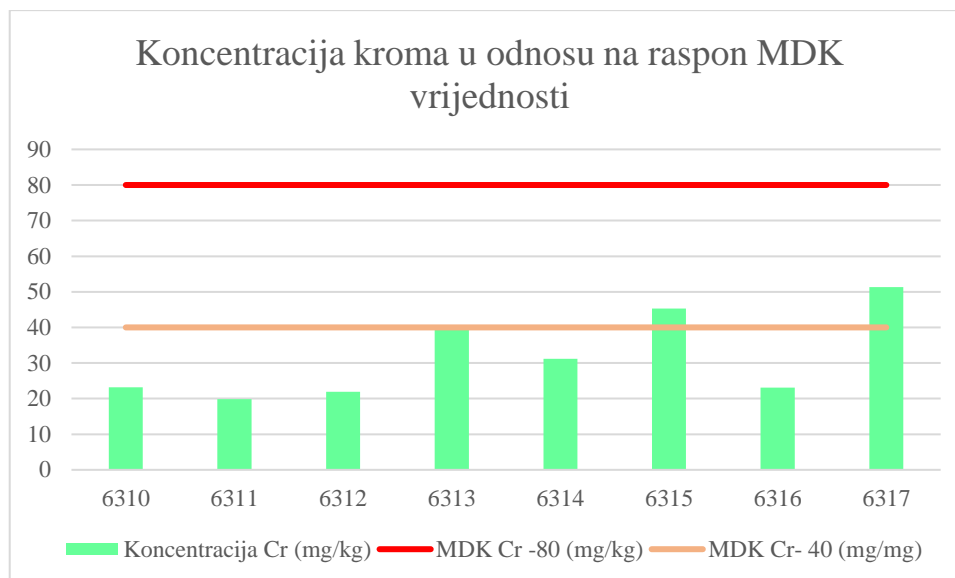
Nadalje, uzimajući u obzir raspon MDK vrijednosti stupanj onečišćenja izračunava se prema izrazu: $So (\%) = \frac{\text{ukupni sadržaj teških metala u zemljištu}}{\text{maksimalno dopuštena vrijednost}} \times 100$ (NN 9/2014). Stoga se za interpretaciju koriste sljedeći kriteriji: čisto, neopterećeno zemljište do 25 %, zemljište povećane onečišćenosti 25 -50 %, zemljište velike onečišćenosti 50 – 100%, onečišćeno zemljište 100 – 200 % te zagađeno zemljište više od 200% od graničnih vrijednosti (NN 9/2014). Prema kriterijima za interpretaciju određen je stupanj onečišćenja koji je prikazan u Tablici 5.2.

Tablica 5.2. Stupanj onečišćenja s obzirom na dubinu uzorkovanja

Stupanj onečišćenja s obzirom na dubinu uzorkovanja (%)					
Broj uzorka	Dubina (cm)	Krom	Bakar	Nikal	Cink
6310	0-30 cm	29	16	125	31
6311	30-50 cm	25	13	181	23
6312	50-70 cm	27	11	153	19
6313	70-100 cm	50	9	679	14
6314	100-120 cm	39	9	268	14
6315	120-150 cm	57	10	493	15
6316	150-170 cm	29	13	200	14
6317	170-190 cm	64	10	757	13
<25 %		čisto, neopterećeno zemljište			
25-50 %		zemljište povećane onečišćenosti			
50-100 %		zemljište velike onečišćenosti			
100-200 %		onečišćeno zemljište			
>200 %		zagađeno zemljište			

5.1. Krom

S obzirom na navedene MDK vrijednosti, koncentracije kroma su manje od maksimalno propisane gornje granice iako je utvrđen zamjetan stupanj onečišćenja (Slika 5.2). Najveća koncentracija izmjerena je u uzorku 6317 te iznosi 51 mg/kg što predstavlja onečišćenje od 64 % odnosno uzorak pripada klasi zemljišta velike onečišćenosti.



Slika 5.2. Koncentracija kroma u odnosu na raspon MDK vrijednosti

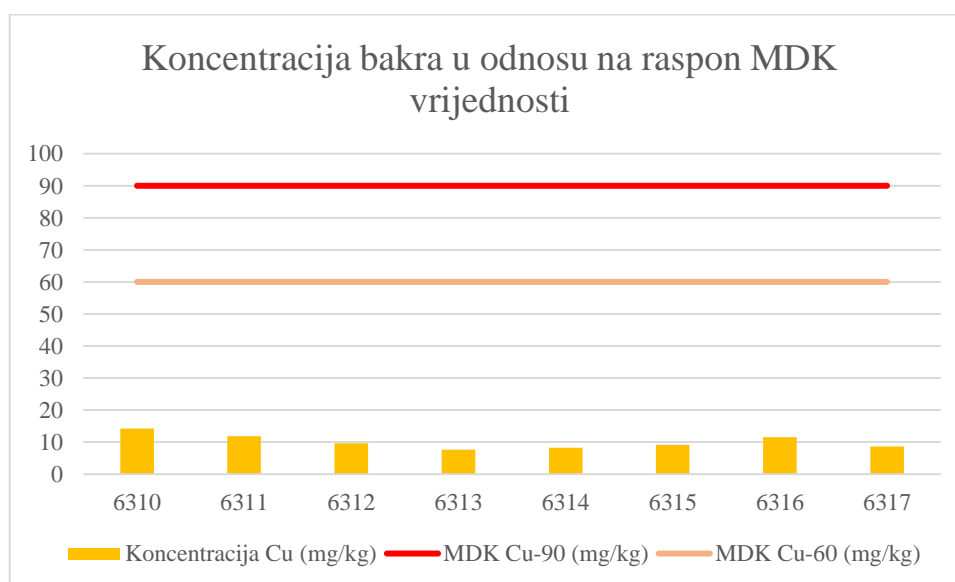
Nadalje, uzorci 6310, 6312, 6313, 6314 i 6316 ne prelaze stupanj onečišćenja veći od 50 % što se može klasificirati kao zemljište povećane onečišćenosti. Uzorak 6311 spada u klasu čistog zemljišta dok uzorak 6315 isto kao i uzorak 6317 pripada klasifikaciji zemljišta velike onečišćenosti. Dakle koncentracije kroma prelaze MDK vrijednosti u uzorku 6315 s izmjerenom koncentracijom od 45 mg/kg te 6317 s koncentracijom od 51 mg/kg. Ukoliko se usporede izmjerene vrijednosti s maksimalno dozvoljenim količinama od 50 mg/kg u Velikoj Britaniji ili 0 mg/kg u Japanu moguće je zaključiti kako se radi o značajno prisutnoj koncentraciji kroma u tlu s obzirom na legislativu navedenih država (Fagbote i Olanipekun, 2010).

Općenito, krom uglavnom egzistira u trovalentnoj i heksavalentnoj formi pri čemu je heksavalentni krom znatno toksičniji u odnosu na trovalentni oblik (Deverel i dr., 2012). U prirodnim uvjetima u tlu organska tvar može ubrzano reducirati heksavalentni u trovalentni krom (WHO, 2000). Prisutnost kroma u tlu također je važna s obzirom na njegovu mogućnost transporta u podzemnu vodu uslijed procjeđivanja. Naime uzimajući u obzir uvjete u kojima je podzemnoj vodi prisutan mangan kao što je slučaj na vodocrpilištu Petruševac moguća je pojava heksavalentnog kroma u podzemnoj vodi. Taj se proces može odvijati u tri stupnja: sorpcija trovalentnog kroma na MnO_2 , zatim oksidacija od strane $Mn(IV)$ u heksavalentni krom te naposljetku desorpcija $Cr(VI)$ (Deverel i dr., 2012). Međutim uzimajući u obzir koncentracije kroma u tlima sjevernog dijela Hrvatske u rasponu od 28 do 524 mg/kg uz vrijednost medijana od 74 mg/kg dobivene vrijednosti na području

istraživanja se mogu objasniti upravo navedenim vrijednostima. Podrijetlo kroma je u ovom slučaju prirodno, a vezano je uz tešku mineralnu frakciju prisutnu u riječnim sedimentima (Halamić i Miko, 2009).

5.2. Bakar

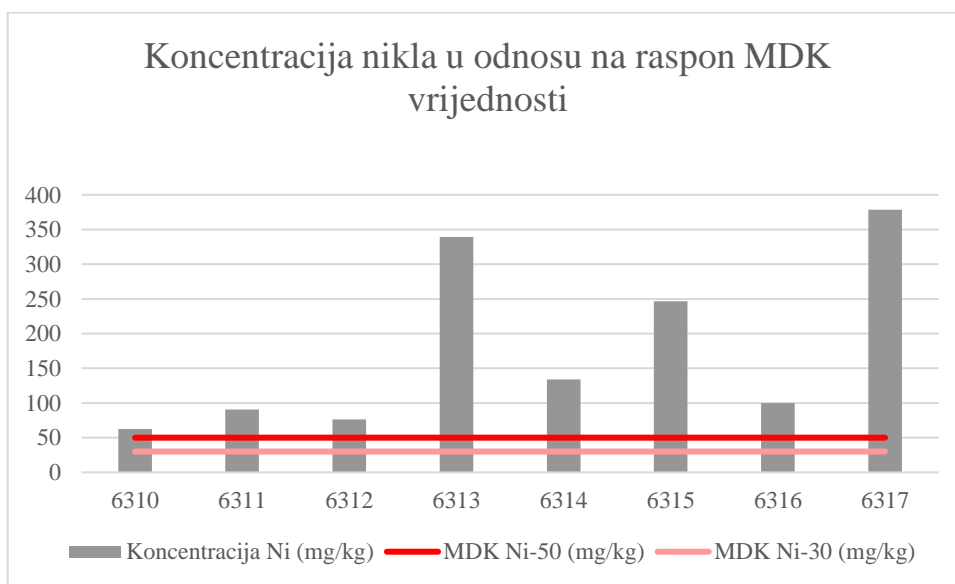
Koncentracije bakra za razliku od prethodno spomenutoga kroma ne premašuju raspon propisanih MDK vrijednosti (Slika 5.3). Vrijednosti variraju od 8 mg/kg do 14 mg/kg što se s obzirom na stupanj onečišćenosti prema Pravilniku o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja smatra čistim zemljištem. Također uzimajući u obzir vrijednost medijana od 19 mg/kg u tlima središnje Hrvatske dobivene koncentracije u uzorcima mogu se opravdati s vrijednostima navedenima u literaturi (Halamić i Miko, 2009). U ovoj regiji prema istoj literaturi izmjerene su vrijednosti u rasponu od 3 do 248 mg/kg uz nešto veće koncentracije izmjerene na tlima u aluvijalnim sedimentima rijeke Save. Veće koncentracije uglavnom su posljedica rudarske aktivnosti uzvodno, ali i antropogenog unosa u tlo (Halamić i Miko, 2009). Treba također napomenuti kako ljudi mogu podnijeti koncentracije bakra od čak 85 g metala ili smrtonosne količine CuSO_4 od 30 do 60 g (Stančić i Vujević, 2013). Prisutnost bakra se također može povezati s obližnjom poljoprivredom s obzirom da je uzorak uzet u blizini poljoprivrednog zemljišta, a najveće koncentracije bakra su prisutne upravo u površinskom uzorku tla.



Slika 5.3. Koncentracija bakra u odnosu na raspon MDK vrijednosti

5.3. Nikal

Izmjerene koncentracije nikla u svim su uzorcima veće od maksimalno dopuštenih količina propisanih Pravilnikom o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja (Slika 5.4). Vrijednosti se kreću u rasponu od 62 do 379 mg/kg što je u nekim uzorcima čak sedam puta više od maksimalno propisanih 50 mg/kg. Uzimajući u obzir kriterije za interpretaciju stupnja onečišćenja prema istom Pravilniku, uzorci 6310, 6311, 6312 i 6316 pripadaju onečišćenom zemljištu dok uzorci 6313, 6314, 6315 i 6317 pripadaju zagađenom zemljištu premašujući propisanu vrijednost od 200 %. Stupanj zagađenja u ovome slučaju premašuje vrijednost u rasponu od 268 % u uzorku 6314 do maksimalnih 757 % u uzorku 6317.

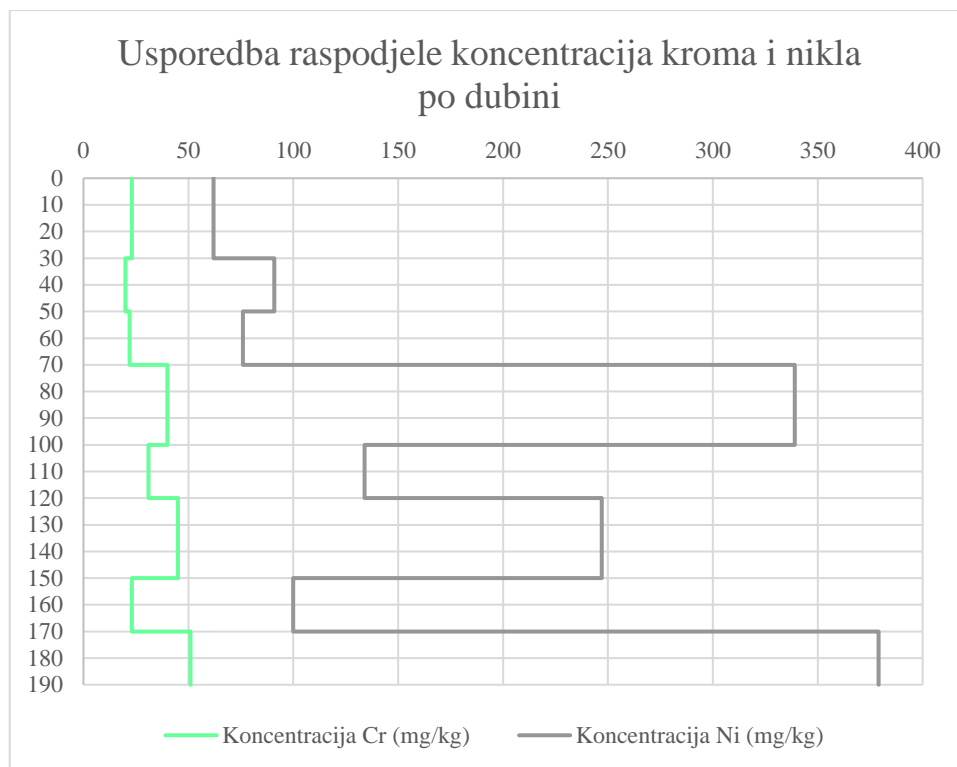


Slika 5.4. Koncentracija nikla u odnosu na raspon MDK vrijednosti

Prema podacima iz Geokemijskog atlasa Republike Hrvatske vrijednost nikla u tlima središnje Hrvatske je u rasponu od 12 do 427 mg/kg s vrijednošću medijana od 33 mg/kg (Halamić i Miko, 2009). Slična vrijednost medijana od 29,7 mg/kg u tlu na zagrebačkom području navodi se i prema Sollitto i dr. (2010). Nadalje prema Romić i Romić (2003), srednja vrijednost koncentracije nikla na zagrebačkom području iznosi 49,5 mg/kg, a uzorkovanje tla je izvršeno u površinskom dijelu do 10 cm dubine. Dakako u svim uzorcima mjerene koncentracije višestruko prelaze srednju vrijednost prema navedenoj literaturi. Nadalje, uspoređujući mjerene vrijednosti sa stranom legislativom svi uzorci prelaze maksimalno dozvoljene količine prema Velikoj Britaniji dok u drugim državama poput Austrije, Kanade, Poljske, Japana i Njemačke MDK vrijednost za nikal iznosi 100 mg/kg

(Fagbote i Olanipekun, 2010). U tome slučaju kritične vrijednosti koncentracija prelaze četiri uzorka.

Prema Halamić i Miko (2009) u istočnom dijelu Medvednice izmjerene su anomalne koncentracije nikla zbog ultrabazičnih i bazičnih stijena u podlozi, ali prethodno određene visoke koncentracije nikla u tlu razvijenom na aluvijalnim sedimentima mogu biti i antropogenog podrijetla. Osim mogućnosti procjeđivanja potencijalno toksičnih tvari iz otpada koji može biti odložen u blizini područja uzorkovanja, također je moguća i akumulacija potencijalno toksičnih metala aerodepozicijom iz obližnje zračne luke. Također je vidljivo kako i koncentracija kroma prati povećanje i smanjenje vrijednosti nikla po profilu (Slika 5.5). Uzimajući to u obzir valja napomenuti kako je najveća koncentracija nikla i kroma izmjerena upravo na dubini od 190 cm. Antropogeni izvor nikla u okolišu uglavnom je vezan uz baterije, akumulatore i elektroničke uređaje, a prisutan je i u gorivima te različitim legurama (Biney i dr., 1996). Njegova prisutnost također je uzrokovana depozicijom iz atmosfere, industrijskom prašinom, organskim i mineralnim gnojivima, otpadnim vodama, kanalizacijskim muljem, obradom ruda i dr. (Stančić i Vujević, 2013). Biokemijsko ponašanje nikla u prirodi slično je kao i kod kadmija, bakra, olova i cinka (Deverel i dr., 2012). Na topljivost, mobilnost i distribuciju ovih metala primarno utječe adsorpcija i koprecipitacija sa željezovitim i manganskim oksidima i oksihidroksidima (Deverel i dr., 2012). Prisutnost mangana i željeza potvrđena je na području vodocrpilišta Petruševac, a potvrđena je i prisutnost željeznih oksihidroksida XRD analizom.



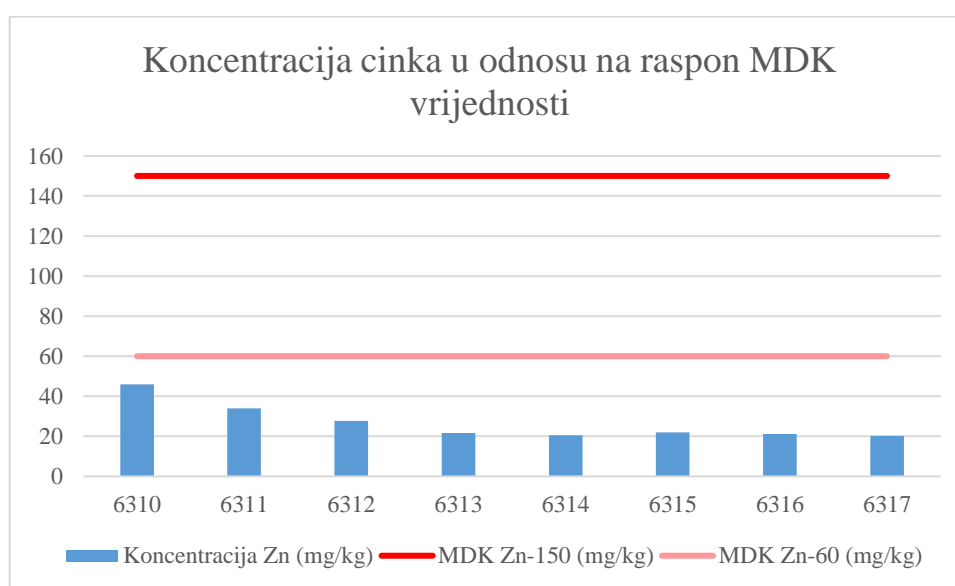
Slika 5.5. Usporedba raspodjele koncentracija kroma i nikla po dubini

Prema Stančić i Vujević (2013), mobilnost nikla uglavnom je povećana u slučaju kada je pH manji od 6,5, za razliku od pH mjerenog u vodenoj otopini koji za uzorke iznosi preko 7,37. Općenito, izlaganje niklu u najvećem broju slučajeva uglavnom uzrokuje alergijske reakcije, dok je karcinogen uglavnom inhalacijom (WHO, 2000). Osim što ima toksično i u određenim slučajevima karcinogeno djelovanje na ljude glavni toksični efekt nikla je njegova sposobnost zamjene drugih metalnih iona u enzimima i proteinima, a kod životinja, biljaka i mikroorganizama nikal ulazi u interakciju s barem 13 esencijalnih elemenata (Iyaka, 2011). Također prema Domenico i Schwartz (1998) postoji pozitivna korelacija između prisutnosti berilija, olova, kadmija i nikla u podzemnoj vodi i karcinogenih oboljenja, što se objašnjava tendencijom akumulacije metala u tijelu.

5.4. Cink

Cink je u mjerenim uzorcima isto kao i bakar ispod propisanih MDK vrijednosti kao što je vidljivo na Slici 5.6. Njegove koncentracije variraju u rasponu od 20 mg/kg do maksimalnih 46 mg/kg. Uzimajući u obzir stupanj onečišćenja prema interpretaciji s obzirom na Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja jedino uzorak 6310 spada u kategoriju zemljišta povećane onečišćenosti dok ostali uzorci pripadaju kategoriji čistog zemljišta.

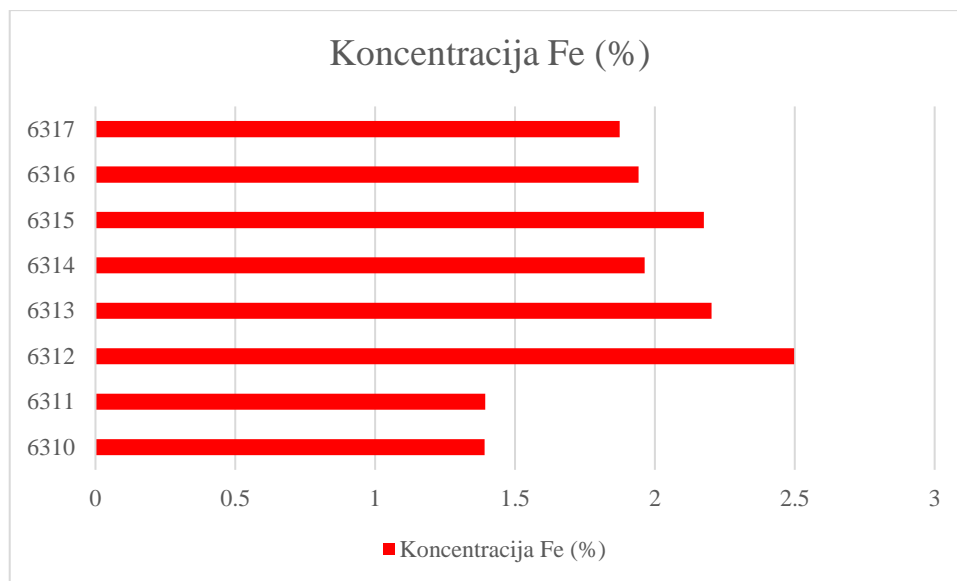
Također je sa Slike 5.7 vidljiv trend smanjenja koncentracije cinka s dubinom uz najmanje izmjerenu vrijednost na krajnjoj dubini profila. Uspoređujući dobivene koncentracije s koncentracijama iz literature uočeno je kako se radi o relativno malim vrijednostima. Prema Halamić i Miko (2009) koncentracije cinka u tlima središnje Hrvatske su u rasponu od 28 do 477 mg/kg s vrijednošću medijana od 73 mg/kg. Nadalje prema Halamić i dr. (2003) vrijednosti cinka u tlima sjeverozapadne Hrvatske mogu se kretati u rasponu od 28 do 143 mg/kg uz prosječnu srednju vrijednost od 101 mg/kg. Stoga izmjerene koncentracije u uzorcima u kontekstu izloženih vrijednosti predstavljaju zapravo vjerojatno prirodne koncentracije prisutne u tlima na području zagrebačkog vodonosnika.



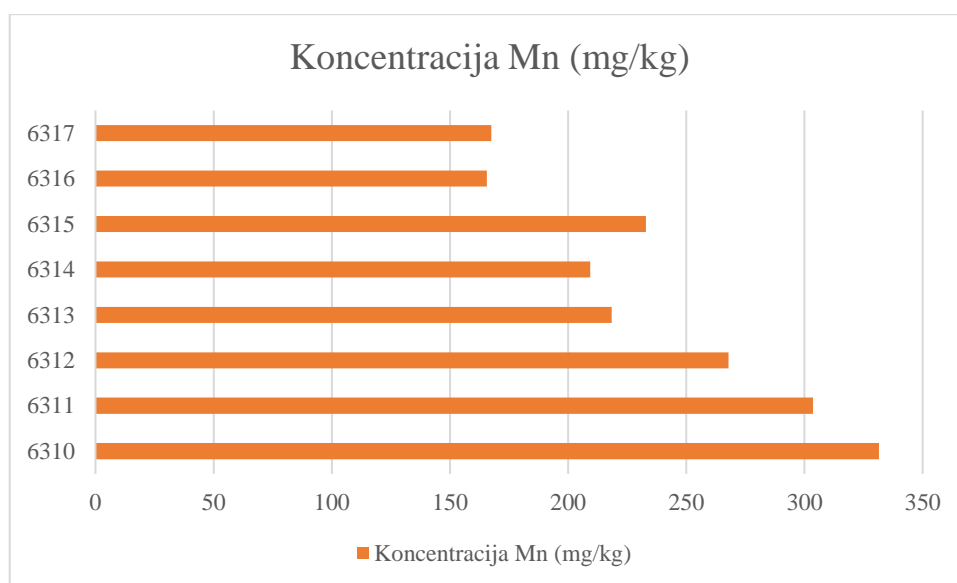
Slika 5.6. Koncentracija cinka u odnosu na raspon MDK vrijednosti

5.5. Željezo i mangan

Posljednji analizirani metali u ovome nizu su prethodno spominjani željezo i mangan. Koncentracije željeza prisutne su u rasponu vrijednosti od 1,4 do 2,5 % dok se koncentracije mangana kreću u rasponu od 168 do 331 mg/kg (Slika 5.7 i Slika 5.8).



Slika 5.7. Raspodjela koncentracije željeza po uzorcima



Slika 5.8. Raspodjela koncentracije mangana po uzorcima

Za usporedbu dobivenih podataka uzet je raspon vrijednosti željeza od 0,6 do 6,94 % s vrijednošću medijana od 2,96 % te mangana u rasponu od 131 do 5619 mg/kg i vrijednošću medijana 551 mg/kg u tlima središnje Hrvatske (Halamić & Miko, 2009). Stoga je prema navedenim vrijednostima vidljivo kako najveća izmjerena koncentracija željeza u uzorcima od približno 2,5 % ne prelazi vrijednost medijana od 2,96 % u tlima središnje Hrvatske. Također niti mangan s maksimalnom koncentracijom u uzorcima od 331 mg/kg ne prelazi vrijednost medijana od 551 mg/kg za tla u području središnje Hrvatske. Mangan je u

podzemnoj vodi prirodno prisutan na ovome području. To je već ranije spomenuto s obzirom na činjenicu kako su na vodocrpilištu Petruševac ugrađeni uređaji za demanganizaciju vode (Bačani i Posavec, 2014). Prema Durn i dr. (1997) povećane koncentracije mangana potvrđene su mineraloškim i kemijskim analizama materijala koji se javlja kao prevlaka u zdencima, a koji je posljedica kristalizacije minerala birnesita. Prema istoj literaturi praćeno je stanje podzemne vode u periodu od šest godina, a samo jedno mjerenje dalo je rezultat niži od propisanih MDK vrijednosti vode za piće prema Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju (NN 125/2013). Dakle zaključeno je kako nizak Eh prirodne sredine omogućuje prelazak mangana u podzemnu vodu, ali ta vrijednost nije dovoljno niska kako bi došlo do remobilizacije Fe jer u podzemnoj vodi nisu utvrđene povišene vrijednosti Fe (Durn i dr., 1997). Željezo se također uobičajeno pojavljuje u većim koncentracijama u tlima središnje Hrvatske, a njegovo geogeno podrijetlo vjerojatno je vezano uz feromagnezijske minerale i uz sitnu sedimentnu frakciju (Halamić i Miko, 2009). Također se zbog promjenjivog pH/Eh odnosa u vodom saturiranim tlima željezo često pojavljuje u vidu Fe oksid-hidroksida (Halamić i Miko, 2009). Upravo je s obzirom na navedenu literaturu moguće objasniti dobivene koncentracije željeza i mangana u analiziranim uzorcima.

6. ZAKLJUČAK

Cilj ovoga rada bio je odrediti geokemijske i mineraloške karakteristike tla s područja vodocrpilišta Petruševac u svrhu mogućeg antropogenog utjecaja na podzemnu vodu.

Boja uzoraka u prirodnom stanju je smeđa do tamno žućkasto-smeđa prema Munsellovom atlasu boja. Granulometrijska analiza pokazala je kako su uzorci dominantno određeni kao praškasta ilovača s najvećim udjelom praha u analiziranim uzorcima. Reakcija tla je uglavnom blago alkalna za što se pretpostavlja kako je uzrok prisutnost karbonata u rasponu od otprilike 25 do 40 %. Električna vodljivost je relativno niska što upućuje na slabu prisutnost soli koje bi bile topive u vodi. Vrijednosti kapaciteta kationske izmjene su u granicama vrijednosti za praškasto-ilovasta tla s postupnim smanjenjem vrijednosti s dubinom zbog povećanja udjela frakcije pijeska. Rendgenskom difrakcijom na prahu u uzorcima tla utvrđen je kalcit, dolomit, kvarc, plagioklasi, kalijski feldspat, tinjci (ilitični materijal i muskovit), amorfna tvar, miješanoslojni minerali, klorit, goethit i hematit te kaolinski minerali.

Atomskom apsorpcijskom spektroskopijom određene su koncentracije kroma, bakra, nikla, cinka, željeza i mangana u uzorcima. Dobivene vrijednosti podudaraju se s koncentracijama izloženima u literaturi s obzirom na prirodno prisutne koncentracije na području istraživanja. To se najprije odnosi na koncentracije bakra te željeza i mangana uzrokovane prirodnim uvjetima na vodocrpilištu. Koncentracije kroma u nekoliko uzoraka prelaze propisane MDK vrijednosti, a koncentracija cinka povišena je jedino u površinskom uzorku, ali ne prelazi propisane MDK vrijednosti. Koncentracije nikla u svim su uzorcima prelazile propisane MDK vrijednosti. U četiri uzorka koncentracije nikla višestruko prelaze zakonski propisane vrijednosti, a u uzorku na dubini od 170 do 190 cm ta je vrijednost čak sedam puta veća.

Rezultati ovog rada ukazuju na zagađenje pojedinih uzoraka niklom, a čije je podrijetlo može biti iz različitih izvora. Najvjerojatnije zagađenje niklom u pojedinim uzorcima je geogenog podrijetla čija je akumulacija vezana uz fragmente bazičnih i ultrabazičnih stijena. Osim geogenog podrijetla nikal se može u prirodi pojaviti i iz antropogenog izvora. Moguća je akumulacija značajnijih koncentracija nikla aerodepozicijom budući da se lokacija uzorkovanja nalazi u blizini zračne luke. Također postoji mogućnost kako se radi o otpadu koji je odložen ili zakopan u blizini područja uzorkovanja. Neovisno o izvoru, najveća izmjerena koncentracija nikla nalazi na dubini od 170 do 190 cm, a ispod nje je utvrđena prisutnost šljunaka odnosno saturirane zone. Ove spoznaje mogu biti povod za dodatna

istraživanja na ovome području te bi svakako bilo poželjno utvrditi u kojoj mjeri je biodostupna izmjerena koncentracija potencijalno toksičnih metala.

7. POPIS LITERATURE

- Bačani A., Posavec K. (2014): Elaborat o zonama zaštite izvorišta Grada Zagreba, Sveučilište u Zagrebu, Rudarsko-geološko-naftni fakultet, str. 2-52
- Basch, O. (1981): Osnovna geološka karta SFRJ 1:100 000, list Ivanić-Grad L 33. Institut za geološka istraživanja Zagreb, Savezni geološki zavod, Beograd.
- Biney, C., Amuzu, A. T., Calamari, D., Kaba, N., Mbome, I. L., Naeve, H., Ochumba, P.B.O., Osibanjo, O., Radegonde, V., Saad, M.A.H. (1996): Review of heavy metals, Izvještaj broj 22, The ninth Steering Committee Meeting, Gaborone, Botswana, 2. str.
- Blašković, I., Dragičević, I. (1989): Studija prostornog rasporeda i geometrije sedimentnih tijela i njihov utjecaj na hidrogeološke odnose na području lijeve i desne obale Save od Bregane do Rugvice. RGN fakultet, Zagreb (neobjavljeno).
- Bogunović, M., Vidaček, Ž., Racz, Z., Husnjak, S., Sraka, M. (1996): Namjenska pedološka karta RH mjerila 1:300.000. Agronomski Fakultet - Zavod za pedologiju.
- Deverel, S.J., Goldberg, S., R. Fujii. (2012): Chemistry of trace elements in soils and groundwater, ASCE Manual and Reports on Engineering Practice No. 71 Agricultural Salinity Assessment and Management (2nd Edition), ASCE, Reston, poglavlje 4, str. 89-137
- Domenico, P. A., & Schwartz, F. W. (1998): Physical and chemical hydrogeology (Vol. 506). New York: Wiley 348. str.
- Durn, G., Miko, S., Slovenec, D., Aljinović, D. (1997): Vodocrpilište Petruševac: Ispitivanje sedimenata iz istražne bušotine na lokaciji piezometra PB-5/3. Studija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet Sveučilišta u Zagrebu str. 29-33.
- Fagbote, E. O., Olanipekun, E. O. (2010): Evaluation of the status of heavy metal pollution of soil and plant (*Chromolaena odorata*) of Agbabu Bitumen Deposit Area, Nigeria. American-Eurasian Journal of Scientific Research, str. 241-248.
- FAO (2007): FAO – UNESCO World Reference Base for Soil Resources, First update. FAO/UNESCO/ISRIC, Rome.
- Foth., H. D. (1990): Fundamentals of soil science, osmo izdanje, Michigan State University, poglavlje 11, 170. str.

- Filipović, I., Lipanović, S. (1995). Opća i anorganska kemija. Školska knjiga str. 62-65.
- Grad Zagreb (2016): Program mjera sanacije unutar zona sanitarne zaštite izvorišta za postojeće građevine i postojeće djelatnosti - za razdoblje od 2016. do 2019. godine 7. str.
- Halamić, J., Galović, L., Šparica, M. (2003): Heavy metal (As, Cd, Cu, Hg, Pb and Zn) distribution in topsoil developed on alluvial sediments of the Drava and Sava Rivers in NW Croatia, *Geologia Croatica*, 56(2), str. 215-232.
- Halamić, J., Miko, S. (ur.) (2009): Geokemijski atlas Republike Hrvatske.- Hrvatski geološki institut, 87. str., Zagreb.
- Hazelton, P., Murphy, B. (2007): Interpreting soil test results - what do all the numbers mean?, NSW Department of Natural Resources, CSIRO Publishing, Australia, 82 str.
- Hrvatski sabor (2014): Pravilnik o zaštiti poljoprivrednog zemljišta od onečišćenja, Narodne novine 9/2014
- Hrvatski Sabor (2018): Zakon o poljoprivrednom zemljištu, Narodne novine 20/2018
- Hrvatski sabor (2013): Pravilniku o parametrima sukladnosti i metodama analize vode za ljudsku potrošnju, Narodne novine 125/2013
- Iyaka, Y. A. (2011): Nickel in soils: a review of its distribution and impacts, *Scientific Research and Essays*, 6(33), str. 6774-6777.
- Kojić-Prodić, B., Molčanov, K. (2013): Stogodišnjica rendgenske kristalografije, *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, 62(7-8), str. 247-260.
- Moore, G. (2001): Soilguide - A handbook for understanding and managing agricultural soils, Agriculture Western Australia, Bilten broj 4343, 324 str.
- Mutavdžić Pavlović, D., Kaštelan-Macan, M. (2010): Fizikalna i kemijska svojstva tla i njihovo određivanje, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije - Zavod za analitičku kemiju, str. 3-27.
- Pansu M., Gautheyrou J. (2006): Handbook of Soil Analysis, Mineralogical, Organic and Inorganic Methods, Springer, New York, poglavlje 17, 595 str.
- Romić M., Romić D. (2003): Heavy metals distribution in agricultural topsoils in urban area, *Environmental Geology*, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, 43, str. 795–805

Rosenberg E., Panne, U. (2014): Handbook of Spectroscopy, Vol. 1, Wiley-VCH atomic absorption spectrometry (AAS) and atomic emission spectrometry (AES). Ur. Ginter Gauglitz i David S. Moore. 507-582 str.

Ružičić, S. (2013): Model transporta potencijalno toksičnih elemenata kroz nesaturiranu zonu na području regionalnoga vodocrpilišta Kosnica. Doktorska disertacija. Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 38 str.

Slovenec, D. (2011): Opća mineralogija. Udžbenici Sveučilišta u Zagrebu. Rudarsko-geološko-naftni fakultet. Sveučilište u Zagrebu. str. 225-250.

Soil Science Division Staff (2017): Soil Survey Manual, United States Department of Agriculture, Handbook No. 18, 146 str.

Sollitto, D., Romić, M., Castrignanò, A., Romić, D., Bakić, H. (2010): Assessing heavy metal contamination in soils of the Zagreb region (Northwest Croatia) using multivariate geostatistics, Catena 80, CRA – SCA, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, str. 182-194

Sraka, M. (2016): Osnove tloznanstva - autorizirana predavanja, skripta, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet - Zavod za pedologiju, 65. str.

Stančić, Z., Vujević, D. (2013): Uklanjanje teških metala fitoremedijacijom na području Varaždina i okolice, izvještaj projekta, Geotehnički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Varaždin, str. 2-8.

Tišljar, J. (1994): Sedimentne stijene, Zagreb, Školska knjiga, poglavlje 4, 67. str.

Velić, J., Durn, G. (1993): Alternating Lacustrine-Marsh Sedimentation and Subaerial Exposure Phases during Quaternary: Prečko, Zagreb, Croatia. Geologia Croatica, 46, 1, str. 71-90.

Vukadinović, V., Vukadinović, V. (2011): Ishrana bilja, Poljoprivredni fakultet Osijek, Osijek str. 25-103.

WHO (2000): Air quality guidelines for Europe, second edition Copenhagen, WHO Regional Office for Europe, 2000 (WHO regional publications. European series; No 91)

www izvori

"Hrvatska enciklopedija", Leksikografski zavod Miroslav Krleža,

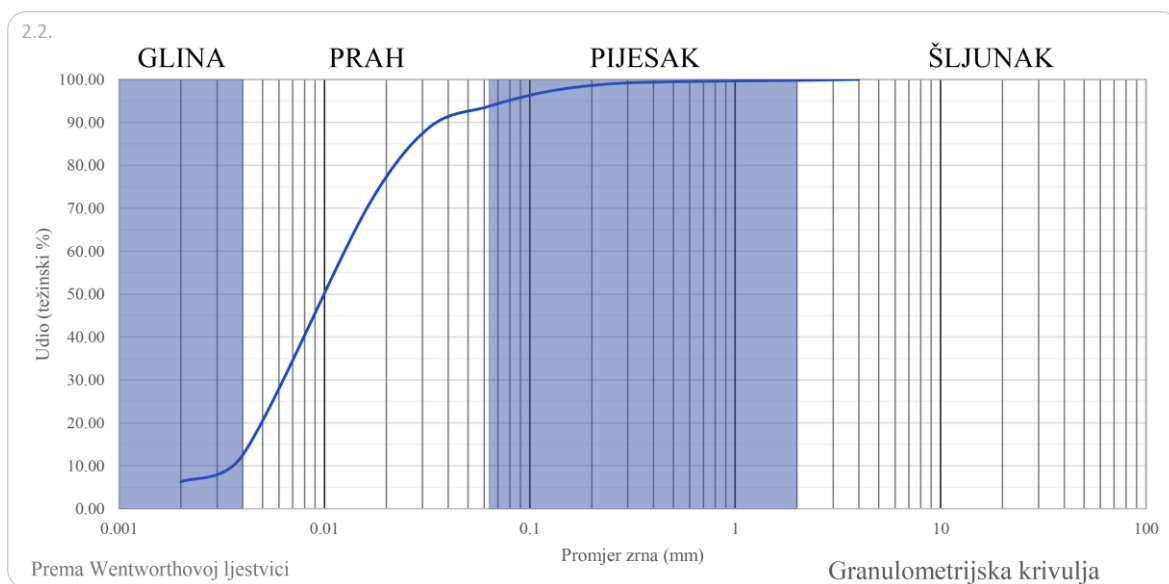
URL: www.enciklopedija.hr (5.9.2018.)

Moeys, J. (2018). The soil texture wizard: R functions for plotting, classifying, transforming and exploring soil texture data,

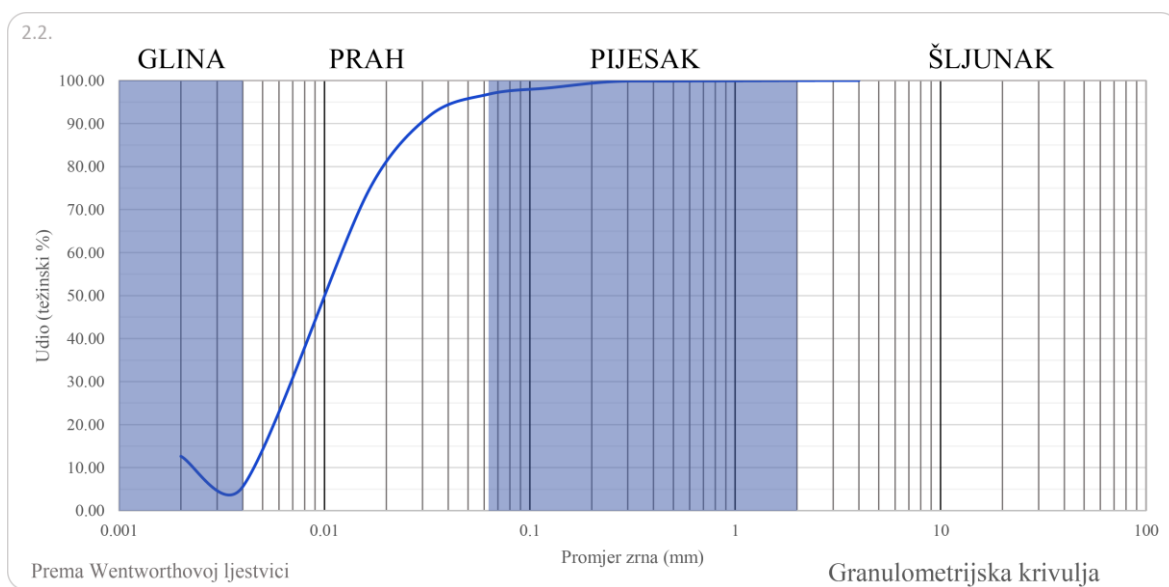
URL: https://cran.r-project.org/web/packages/soiltexture/vignettes/soiltexture_vignette.pdf (7.9.2018.)

Prilog 1. Granulometrijske krivulje analiziranih uzoraka

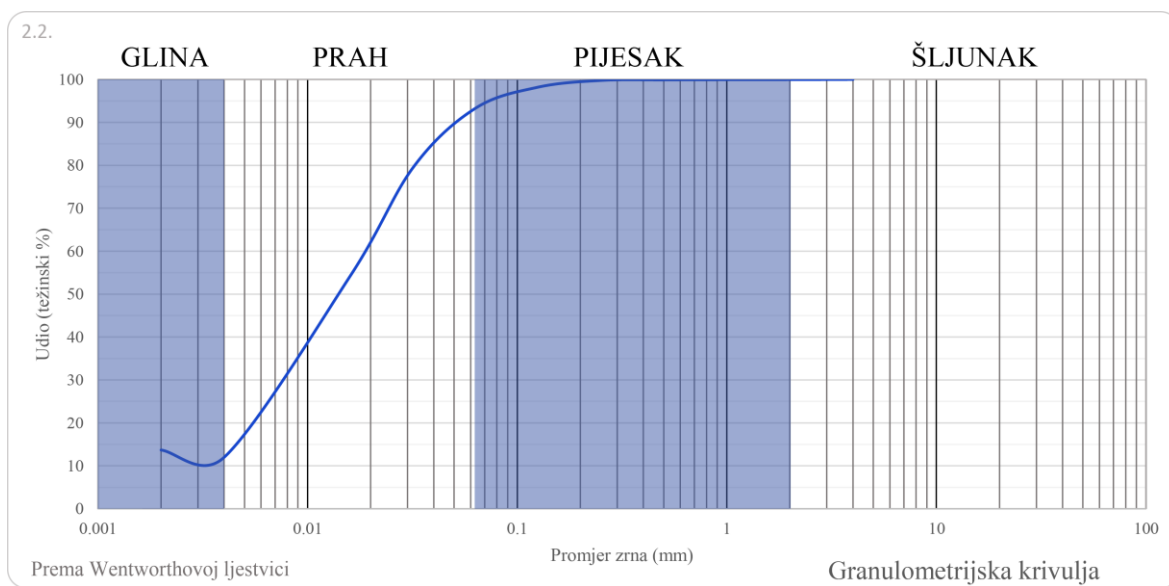
Uzorak 6310



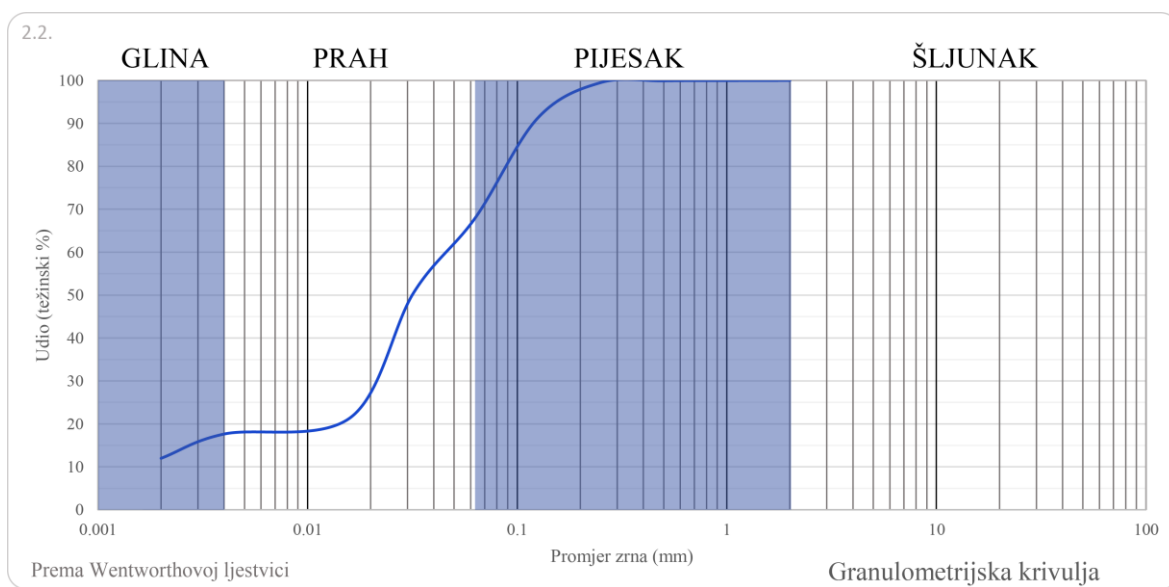
Uzorak 6311



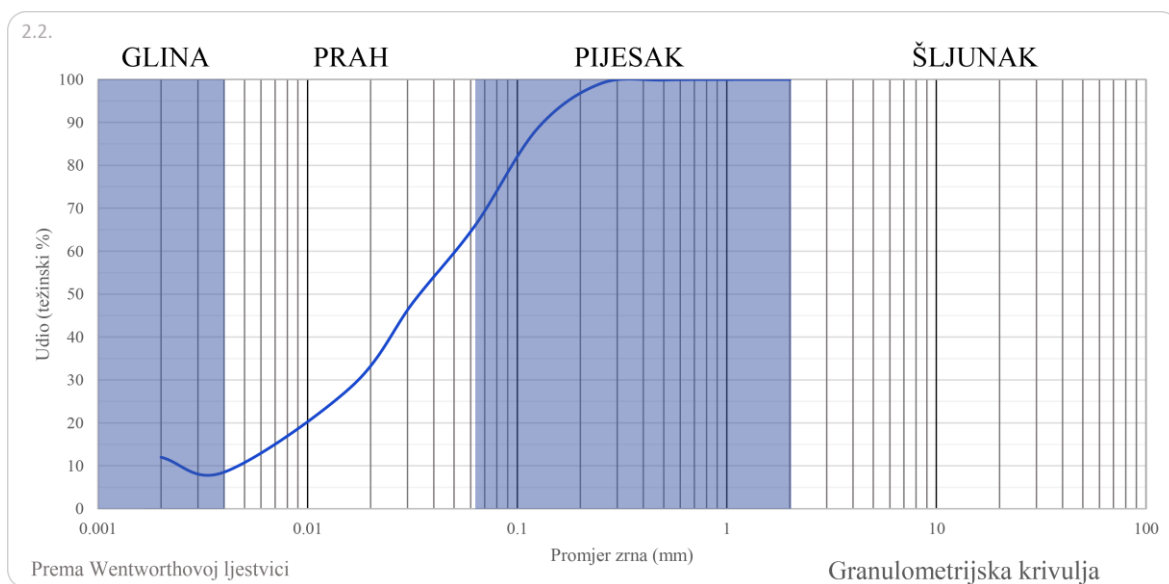
Uzorak 6312



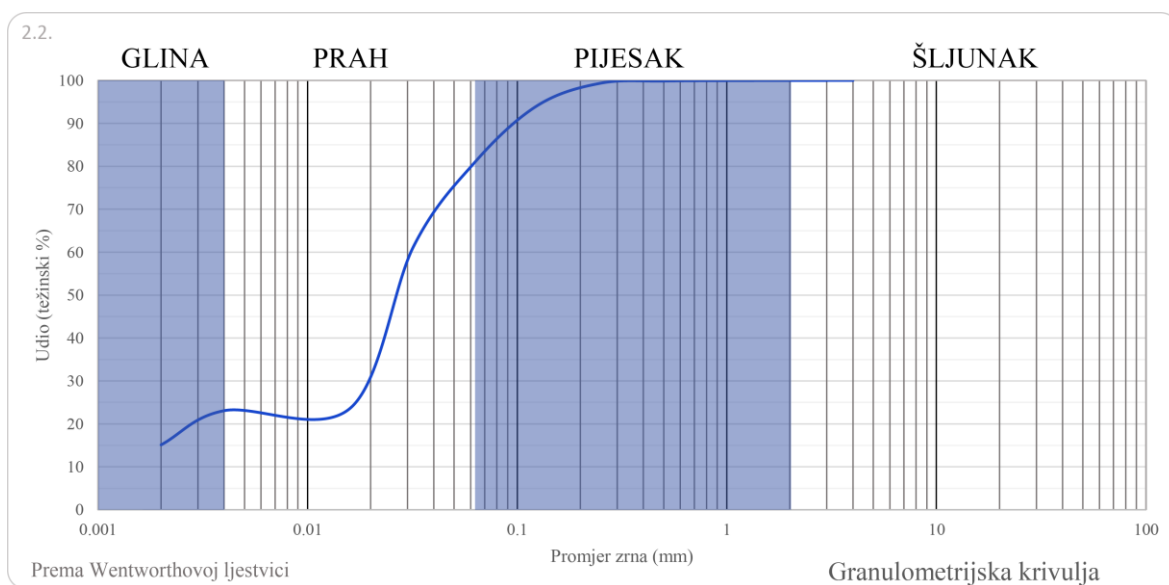
Uzorak 6313



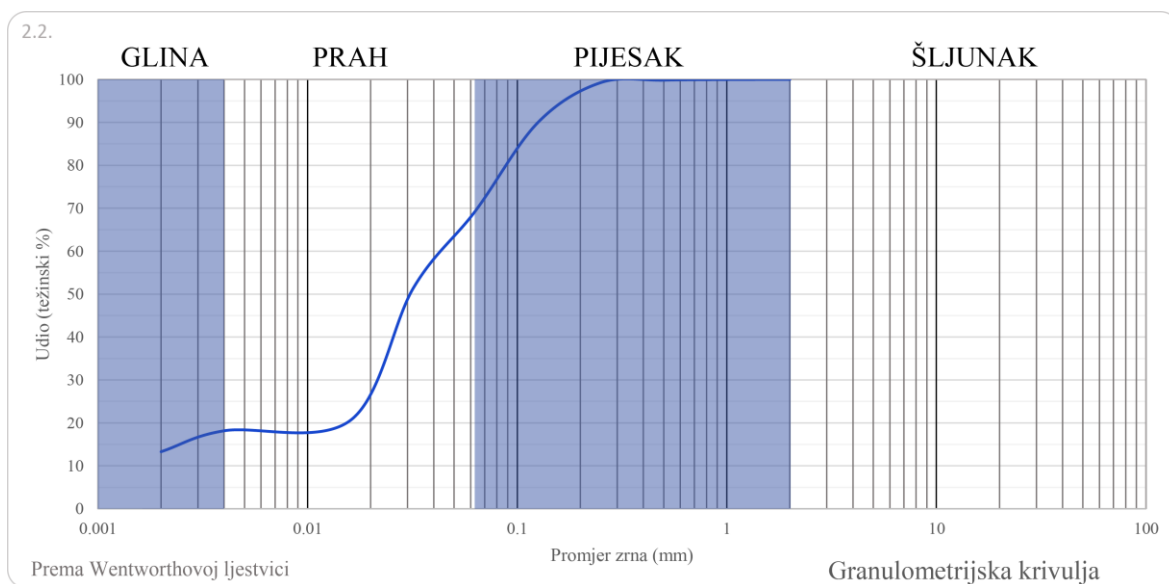
Uzorak 6314



Uzorak 6315



Uzorak 6316



Uzorak 6317

